



# **Desenvolvimento de Formulações de Pastas de Gesso para Fabrico Aditivo**

*Daniel Esperança Caetano*

## **Dissertação de Mestrado**

Orientador na FEUP: Prof. Dr. Fernando Jorge Lino Alves

Orientador no INEGI: Prof. Dr. Rui Jorge de Lemos Neto

**Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica**  
**Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**

Fevereiro de 2016



*À família e aos amigos*



## Resumo

O presente trabalho aborda um estudo sobre o efeito da adição de aceleradores de presa e ligantes nas formulações de gesso no que diz respeito à variação do tempo de presa e resistência mecânica do mesmo.

A produção de moldes para cerâmicas ainda é realizada, numa esmagadora maioria, por processos convencionais que desencadeiam um índice de desperdício de material muito elevado. Sendo a eficiência e o custo fatores de excelência, no que diz respeito à produção industrial, os processos por fabrico aditivo (FA) são o caminho correto para a otimização do desperdício de material e ainda para a produção de pequenas séries ou peças unitárias.

A vontade de inovar proporcionou a procura de um novo método para a produção de moldações em gesso. Através da parceria entre o INEGI e a CEI by Zipor, surgiu um novo projeto. Alicerçado no FA, a extrusão de pastas de gesso pode agora vir a ser uma realidade. Surge então, como consequência do supradito, o projeto ADIMAQ (Fabrico ADItivo por extrusão e MAQuinagem para produção híbrida de modelos, moldes e moldações de grandes dimensões). O objetivo principal deste projeto passa então pelo desenvolvimento de um equipamento híbrido que combina as tecnologias de fabrico aditivo (FA) por extrusão/deposição de pastas e fabrico subtrativo (FS) por maquinagem, sendo o gesso um dos materiais alvo de estudo.

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo de formulações de pastas de gesso para aplicação num processo híbrido que combina o FA e o FS. O FA é, atualmente, uma área com uma dimensão imensurável e que permanece em constante expansão, embora a utilização de pastas de gesso nestes processos seja ainda uma lacuna a corrigir.

O gesso  $\alpha$  e gesso  $\beta$  sem quaisquer aditivos possuem tempos de presa muito elevados tendo em conta os conceitos de FA, e, por isso, é necessária a adição de complementos às pastas por forma a tornar este processo mais célere.

Ao adicionar aceleradores de presa, como por exemplo o sulfato de potássio, o sulfato de zinco ou o carbonato de cálcio, é possível reduzir estes tempos, produzindo assim pastas capazes de alcançar viscosidade a uma velocidade suficientemente rápida para serem extrudidas num processo de FA.

A fraca resistência mecânica do gesso impede a sua profícua utilização em processos de maquinagem, conduzindo assim ao acréscimo de aditivos às pastas, neste caso ligantes à base de acrílicos ou vinil, que viabilizem o aumento de resistência mecânica e posterior possibilidade de ser maquinado. Foram realizados e expostos, neste trabalho, os resultados dos ensaios com vista ao controlo do tempo de presa das formulações, a resistência à flexão e a viscosidade de várias formulações que em trabalho futuro serão testadas a nível de FA e maquinabilidade.



## Formulations Development of Plaster Mixtures for Additive Manufacturing

### Abstract

This paper reports a study on the effect of addition of accelerators and binders in plaster formulations as regards the variation of the setting time and mechanical resistance.

The production of molds for ceramics is still held in an overwhelming majority by conventional processes leading to very high rate of material waste. Efficiency and cost are excellence factors with regard to industrial production processes. So, the additive manufacturing (AM) is the correct path for the optimization of waste material and for production of small series or single parts.

The willingness to innovate provided the search for a new method for the production of plaster molds. Through the partnership between INEGI and CEI by Zippor, a new project emerged. Founded in AM, plaster extrusion can now become a reality. Then arises as a consequence of the aforesaid, the ADIMAQ project (*“Fabrico ADitivo por extrusão e MAQuinagem para produção híbrida de modelos, moldes e moldações de grandes dimensões”*). The main objective of this project is then passed by the development of a hybrid device that combines the AM technologies by extrusion deposition and subtractive manufacturing (SM) by machining, being the plaster a target of study.

This work has as main objective the study of formulations of plaster for use in a hybrid process that combines the AM and the SM. The AM is currently an area with an immeasurable dimension and remains in constant expansion, although the use of plaster in these processes is still a gap to correct.

The  $\alpha$  hemihydrate and  $\beta$  hemihydrate without any additives have a very high setting time taking into account the concepts of AM and, therefore, the addition of supplements to the formulations in order to make this process faster is required.

By adding setting accelerators, such as potassium sulphate, zinc sulphate or calcium carbonate, it is possible to reduce these setting times and thereby producing slurry that can achieve viscosity at a sufficiently fast speed to be extruded in an AM process.

The low mechanical strength of plaster prevents their profitable use in machining processes, thereby leading the additive addition, in this case binders based on acrylic or vinyl, that allow increased mechanical strength and higher possibility of being machined. Were made and exposed in this work, the results of tests in order to control the setting time of the formulations, the flexural strength and viscosity of various formulations that in future will be tested at the level of AM and machinability.





## Agradecimentos

Ao Professor Doutor Rui Neto, o meu agradecimento pelas importantes tarefas de orientação do trabalho experimental, conselhos e espírito crítico que desempenhou ao longo de toda a dissertação.

Queria também agradecer ao Professor Doutor Jorge Lino por todas as tarefas de supervisão e orientação que desempenhou sempre com enorme profissionalismo e que contribuíram em grande parte para o sucesso deste projeto.

A todos os colaboradores do INEGI, que de uma forma directa ou indirecta contribuíram para este projeto. À Armanda Marques, Fernando Seabra, Sertório Lares, Paulo Machado, Margarida Machado, André Cavaleiro, Rui Amaral e Andreia Durães que contribuíram para que este trabalho chegasse a bom porto. Em especial, ao Engenheiro Bárto Paiva, por toda a ajuda e companheirismo demonstrado durante estes meses de trabalho.

Um enorme agradecimento aos meus pais, Joana Esperança e Júlio Caetano, com conhecimento de todo o esforço feito durante todos estes anos para que este momento fosse possível. A eles, um obrigado especial e sentido. Ao meu irmão e avós que sempre me apoiaram incondicionalmente e que tornaram a distância apenas um número.

Aos meus amigos, quer de infância quer de Coimbra ou do Porto, que me acompanharam neste longo percurso nos bons e maus momentos. Sem querer excluir ninguém, em particular ao Isaac, Sérgio, André, João e Pedro. A eles, um muito obrigado. Não podendo deixar de agradecer aos meus amigos, Engenheiro João Santos e Engenheiro Rui Soares, pela companhia, entretida e conselhos dados diariamente que me ajudaram a levantar a cabeça nos momentos difíceis.

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito:

- Da operação **NORTE-01-0145-FEDER-000022 – SciTech – Science and Technology for Competitive and Sustainable Industries**, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE2020) através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER)



- Do **ADIMAQ – Fabrico ADitivo por extrusão e MAQuinagem para produção híbrida de modelos, moldes e moldações de grandes dimensões, Projeto em Co-Promoção (SI I&DT)** com o número 003433, cofinanciado pelo Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (COMPETE 2020) através dos Fundos Europeus Estruturais e de Investimento (FEEI)

Cofinanciado por:





## ÍNDICE DE CONTEÚDOS

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	APRESENTAÇÃO DAS EMPRESAS.....	1
1.2	MOTIVAÇÃO .....	3
1.3	CAMPOS DE APLICAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE GESSO NESTE PROJETO .....	3
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	3
<b>2</b>	<b>ESTUDO BIBLIOGRÁFICO .....</b>	<b>5</b>
2.1	ENQUADRAMENTO .....	5
2.2	INTRODUÇÃO HISTÓRICA E PROPRIEDADES DO GESSO .....	6
2.3	DESIDRATAÇÃO E RE-HIDRATAÇÃO DO GESSO .....	8
2.4	MICROESTRUTURA DO GESSO .....	10
2.5	ÁGUA CONFINADA .....	10
2.6	ACELERAÇÃO E RETARDAÇÃO DO TEMPO DE PRESA .....	11
2.7	INFLUÊNCIA DE SUPERPLASTIFICANTES NAS MISTURAS DE GESSO <i>BETA</i> .....	12
2.8	VISCOSIDADE .....	14
2.9	MAQUINABILIDADE E FABRICO ADITIVO .....	14
2.10	TIPOLOGIA DE PROCESSOS E MATERIAIS NO FA .....	18
2.10.1	Processos no FA .....	18
2.10.2	Materiais Poliméricos e Metálicos .....	20
2.11	OFERTA DE MERCADO .....	21
2.11.1	Materiais Cerâmicos .....	21
2.11.2	Areias .....	24
2.11.3	Produção de <i>Scaffolds</i> .....	25
2.11.4	Extrusão de argamassas .....	26
2.12	ADITIVOS E PERCENTAGENS .....	29
2.13	RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	29
2.14	MOLDAÇÕES EM GESSO .....	30
2.14.1	Enquadramento e tolerâncias .....	30
2.14.2	Descrição do processo .....	34
<b>3</b>	<b>TRABALHO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>37</b>
3.1	PRODUTOS SELECIONADOS E ADQUIRIDOS .....	37
3.2	PROPRIEDADES DOS PRODUTOS SELECIONADOS: .....	39
3.2.1	Gesso .....	39
3.2.2	Aceleradores e retardadores .....	39
3.2.3	Ligantes .....	40
3.2.4	Outros .....	41
3.3	ENSAIOS INICIAIS .....	42
3.4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE VARIAÇÕES DE TEMPERATURA .....	44
3.4.1	Formulações de gesso sem aditivos .....	44
3.4.2	Formulações de gesso com aceleradores .....	45
3.4.3	Formulações de gesso com acelerador e ligante .....	47
3.4.4	Curvas de temperatura/tempo .....	48
3.5	ADVERSIDADES NOS ENSAIOS E FORMULAÇÕES A EXCLUIR .....	51
3.6	criação de provetes .....	55

3.7	TEMPO DE SECAGEM .....	56
3.8	ENSAIOS DE VISCOSIDADE .....	57
3.9	ENSAIOS DE FLEXÃO .....	59
3.10	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FLEXÃO .....	60
3.10.1	Formulações sem aditivos .....	61
3.10.2	Formulações com adição de acelerador .....	61
3.10.3	Formulações com adição de acelerador e ligante .....	62
3.10.4	Formulações com adição de fibras de celulose .....	63
3.10.5	Formulações com maior resistência à flexão .....	63
3.11	ANÁLISE DA FRATURA DOS PROVETES APÓS ENSAIO DE FLEXÃO .....	64
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>
	<b>ANEXO A: GRÁFICO DE CURVAS DE TEMPERATURA/TEMPO PARA GESSO ALFA .....</b>	<b>73</b>
	<b>ANEXO B: GRÁFICO DE CURVAS DE TEMPERATURA/TEMPO PARA GESSO ALFA + BETA .....</b>	<b>77</b>
	<b>ANEXO C: GRÁFICO DE CURVAS DE TEMPERATURA/TEMPO PARA GESSO BETA .....</b>	<b>81</b>
	<b>ANEXO D: RESULTADO DOS ENSAIOS DE FLEXÃO PARA FORMULAÇÕES COM GESSO ALFA .....</b>	<b>85</b>
	<b>ANEXO E: RESULTADO DOS ENSAIOS DE FLEXÃO PARA FORMULAÇÕES COM GESSO ALFA + BETA .....</b>	<b>89</b>
	<b>ANEXO F: RESULTADO DOS ENSAIOS DE FLEXÃO PARA FORMULAÇÕES COM GESSO BETA .....</b>	<b>93</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Pirâmides do Egipto [2].	6
Figura 2 - "Veio" de gesso encontrado em Marte [4].	6
Figura 3 - Microestrutura típica dos gessos $\alpha$ e $\beta$ hemihidratados (a e b, respetivamente) [12].	10
Figura 4 - Pequeno espaço entre cristais que proporciona a existência de água confinada que contribui fortemente para a adesão intercristalina do material conformado [14].	11
Figura 5 - Imagens da microestrutura em microscópio electrónico de gesso $\beta$ -hemihidratado sem adição de superplastificante (a), com adição de 0,4% (b) e 0,6% (c) [15].	13
Figura 6 - Evolução do tempo de projeto e complexidade de produtos durante 40 anos [24].	15
Figura 7 - Utilização do fabrico aditivo nas várias áreas da indústria (adaptado de [25]).	16
Figura 8 - Aplicações do fabrico aditivo (adaptado de [25]).	17
Figura 9 - Vendas de impressoras 3D até ao ano de 2010 [22].	17
Figura 10 - Vendas de impressoras 3D nos últimos anos e previsão até 2017 [27].	18
Figura 11 - Princípio de funcionamento do processo de extrusão de material (adaptado de [25]).	19
Figura 12 - Remoção do material de suporte [28].	20
Figura 13 - Impressão 3D de pasta cerâmica [35].	22
Figura 14 - Impressão 3D de pasta cerâmica [34].	22
Figura 15 - Peça cerâmica produzida pela DeltaBots [36].	23
Figura 16 - Tabela de propriedades das máquinas para venda da DeltaBots [36].	23
Figura 17 - Peças produzidas pelo processo desenvolvido por Ricky van Broekhoven e Olivier van Herpt [37].	24
Figura 18 - Peça produzida (a) pela máquina <i>Solar-Sinter</i> (b) de Markus Kayser [38].	24
Figura 19 - <i>Scaffolds</i> à base de fosfatos de cálcio produzidos por processo <i>robocasting</i> [39].	25
Figura 20 - <i>Scaffolds</i> à base de sulfato de cálcio [40].	26
Figura 21 - Processo D-Shape (a), construção por contorno (b) e impressão de argamassa de cimento (c) [45].	27
Figura 22 - Esquema do processo de impressão de argamassas de cimento (adaptado de [44]).	28
Figura 23 - Impressão de gesso. Cordão com 22x15 mm à esquerda e 9x6 mm ao centro (argamassa de gesso) e à direita (argamassa de cimento) [45].	28
Figura 24 - Teste flexão em três pontos [3].	29
Figura 25 - Esquema de uma caixa de moldação [3].	31
Figura 26- Misturador utilizado.	41
Figura 27- Termopar e balança.	41

Figura 28- Molde para provetes preliminares. ....	42
Figura 29- Moldes para ensaios preliminares após vazamento da barbotina. ....	42
Figura 30- Verificação de impressão digital no gesso. ....	43
Figura 31- Provetes iniciais após desmoldação. ....	43
Figura 32 - Ensaio de densidade. ....	44
Figura 33 - Solidificação na taça de uma formulação de gesso $\alpha$ + 3% sulfato de potássio para tempo a embeber e de mistura elevados. ....	46
Figura 34 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com apenas gesso $\alpha$ . ....	49
Figura 35 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com apenas gesso $\beta$ . ....	50
Figura 36 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com 50% de gesso $\alpha$ e 50% de gesso $\beta$ . ....	51
Figura 37 - Amostras com fraca qualidade. ....	52
Figura 38 - Amostra com grumos e poros. ....	52
Figura 39 - Amostras em que ocorreu formação abundante de poros. ....	53
Figura 40 - Molde em silicone para produção dos provetes. ....	55
Figura 41 - Provetes pré ensaio de flexão. ....	56
Figura 42 - Gráfico da variação da massa dos provetes de várias formulações. ....	56
Figura 43 - Ensaio de viscosidade num equipamento de ensaio Visco Basic Plus da Fungilab S.A.. ....	58
Figura 44 - Gráfico de evolução de viscosidade de várias formulações. ....	58
Figura 45- Equipamento de ensaios Tira test 2705 do fabricante TIRA GmbH. ....	59
Figura 46- Equipamento de ensaios Instron 4208 da Instron. ....	60
Figura 47 - Fratura dos provetes de formulações de gesso $\alpha$ (a) apenas gesso $\alpha$ ; b) $\alpha$ + $K_2SO_4$ ; c) $\alpha$ + $K_2SO_4$ + Poli disp 7252). ....	65
Figura 48 - Fratura dos provetes de formulações de gesso $\beta$ (a) apenas $\beta$ ; b) $\beta$ + $K_2SO_4$ ; c) $\beta$ + $K_2SO_4$ + Poli disp 7252). ....	65
Figura 49 - Fratura dos provetes de formulações de gesso $\alpha$ + $\beta$ (a) $\alpha$ + $\beta$ ; b) $\alpha$ + $\beta$ + $K_2SO_4$ ; c) $\alpha$ + $\beta$ + $K_2SO_4$ + Poli disp 7252). ....	65
Figura 50 - Fratura dos provetes de formulações de gesso com Methocel adicionado (a) $\alpha$ + Methocel; b) $\alpha$ + Methocel; c) $\beta$ + Methocel). ....	66
Figura 51 - Fratura dos provetes de formulações de gesso + $CaCO_3$ + Poli disp 7778 (a) $\alpha$ + $CaCO_3$ + Poli disp 7778; b) $\beta$ + $CaCO_3$ + Poli disp 7778; c) $\alpha$ + $\beta$ + $CaCO_3$ + Poli disp 7778). ....	66
Figura 52 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com gesso $\alpha$ . ....	75
Figura 53 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com 50% de gesso $\alpha$ e 50% de gesso $\beta$ . ....	79
Figura 54 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com gesso $\beta$ . ....	83

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características da família de Sulfato de Cálcio [1] .....	7
Tabela 2 - Quantidade calor de desidratação do hidratado [1]. ....	8
Tabela 3 - Quantidade de calor libertada durante o processo de re-hidratação [1].....	9
Tabela 4 - Características dos principais métodos de fundição de ligas de alumínio [3]. ....	33
Tabela 5- Produtos adquiridos e fornecedores.....	37
Tabela 6- Propriedades dos gessos adquiridos (Ficha técnica SIVAL). ....	39
Tabela 7- Propriedades dos aceleradores e retardadores adquiridos.....	40
Tabela 8- Propriedades dos ligantes adquiridos. ....	40
Tabela 9 - Resultados ensaio de densidade para gesso adquirido à SIVAL. ....	44
Tabela 10 - Resultados misturas iniciais, com formulações sem quaisquer aditivos, para obtenção de temperatura e tempo de fim de presa. ....	45
Tabela 11- Resultados das formulações com adição de um acelerador para obtenção de temperatura e tempo de fim de presa.....	46
Tabela 12- Resultados da formulação de gesso $\beta$ com adição de dois aceleradores para obtenção de temperatura e tempo de fim de presa. ....	47
Tabela 13- Resultados das formulações com adição de um acelerador e um ligante para obtenção de temperatura e tempo de fim de presa. ....	48
Tabela 14 - Formulações a serem excluídas. ....	53
Tabela 15 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para formulações sem aditivos. ....	61
Tabela 16 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para formulações com adição de um acelerador. ....	61
Tabela 17 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para formulações com adição de um acelerador e um ligante. ....	62
Tabela 18 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para formulações com adição de fibras de celulose. ....	63
Tabela 19 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para a formulação que atingiu maior resistência à flexão. ....	64
Tabela 20 - Resultado dos ensaios de flexão para formulações com gesso $\alpha$ . ....	87
Tabela 21 - Resultado dos ensaios de flexão para formulações com gesso $\alpha + \beta$ . ....	91
Tabela 22 - Resultado dos ensaios de flexão para formulações com gesso $\beta$ . ....	95





## Lista de siglas, símbolos e abreviaturas

3D	Três Dimensões
ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de alumínio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<i>B</i>	Largura do provete
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Ácido tartárico
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de cálcio
$\text{CaCl}_2$	Cloreto de cálcio
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de cálcio
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>
CAE	<i>Computer Aided Engineering</i>
CAM	<i>Computer Aided Manufacturing</i>
$\text{CaSO}_4$ (sol.)	Sulfato de cálcio desidratado
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio hemihidratado
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio hidratado
CETECOFF	INEGI – Unidade de Fundição e Novas Tecnologias
CNC	Controlo Numérico Computorizado
DEGI	Departamento de Engenharia e Gestão Industrial
DEMec	Departamento de Engenharia Mecânica
DIN	<i>Deutsche Industrie Norm</i>
EBM	Fusão por Feixe de Electrões ( <i>Electron Beam Melting</i> )
FA	Fabrico Aditivo
FDM	Modelação por Extrusão de Material ( <i>Fused deposition modelling</i> )
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FS	Fabrico Subtrativo
<i>H</i>	Espessura do provete
$\text{H}_2\text{O}$	Água
INEGI	Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
$\text{K}_2\text{SO}_4$	Sulfato de potássio
<i>L</i>	Distância entre apoios
LDM	Deposição de líquido viscoso ( <i>Liquid Deposition Modeling</i> )

LOM	Fabricação de Objetos por Camadas ( <i>Laminated object manufacturing</i> )
$Mr$	Módulo de rotura
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Sulfato de sódio
$P$	Carga de rotura
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PET	Politereftalato de Etileno
PLA	Ácido Poliláctico
PS	Poliestireno
SI	Sistema Internacional de Unidades
SL	Estereolitografia ( <i>Stereolithography</i> )
SLM	Sinterização por Laser de Metal ( <i>Selective laser melting</i> )
SLS	Sinterização Seletiva por Laser ( <i>Selective Laser Sintering</i> )
$\text{Zn}_2\text{SO}_4$	Sulfato de zinco

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 APRESENTAÇÃO DAS EMPRESAS

#### **Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial (INEGI)**

O INEGI é uma instituição sem fins lucrativos que promove a interface entre a Indústria e a Universidade, auxiliando a transferência de tecnologia e de inovação de base tecnológica, orientada para o desenvolvimento económico.

Foi fundado em 1986 no seio do que são hoje os Departamentos de Engenharia Mecânica (DEMec) e de Engenharia e Gestão Industrial (DEGI) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

Com a figura jurídica de Associação Privada sem Fins Lucrativos, o estatuto de “Utilidade Pública” e uma equipa própria de 200 colaboradores, assume-se como um agente ativo no desenvolvimento e consolidação de um modelo competitivo baseado no conhecimento, na densidade tecnológica dos produtos e processos e na inovação de base tecnológica.

O INEGI tem como missão contribuir para o aumento da competitividade da indústria nacional através da investigação e desenvolvimento, demonstração, transferência de tecnologia e formação nas áreas de conceção e projeto, materiais, produção, energia, manutenção, gestão industrial e ambiente. Tem como intuito ser uma Instituição de referência, a nível nacional, e um elemento relevante do Sistema Científico e Tecnológico Europeu, com mérito e excelência na Inovação de base Tecnológica e Transferência de Conhecimento e Tecnologia.

Atualmente acolhe 116 doutorados e mais de 100 membros associados, sendo o maior grupo de I&D e de ITT, unidade de Inovação e Transferência de Tecnologia, em Engenharia Mecânica, em Portugal. Conta com 86 associados, entre eles a universidade, associações empresariais, entidades públicas e 76 empresas privadas.

A instituição possui um conjunto muito completo de meios para suportar a sua atividade, nomeadamente, laboratórios destinados à realização de trabalho experimental, oficinas para desenvolvimento de componentes e pré-séries e um vasto conjunto de ferramentas informáticas para suportar o trabalho de engenharia, tais como: CAD 3D (*Computer Aided Design*), CAE (*Computer Aided Engineering*), ferramentas de simulação estrutural, IDEAS, COSMOS e ABAQUS, simulação de processos de fundição, conformação plástica, injeção de polímeros, CAM (*Computer Aided Manufacturing*) e ferramentas de suporte ao trabalho do Instituto na área da energia eólica, simulação de escoamentos atmosféricos (WAsP e WindFarmer) e sistemas de informação geográfica (ArcGIS). Esteve envolvido na realização

de vários projetos, como é exemplo o autocarro elétrico CAETANO 2500EL ou mesmo a garrafa de gás Pluma da Galp.



## Centro de Equipamentos Industriais (CEI by Zipor)

A CEI foi fundada em 1995 e é uma empresa Europeia, líder em soluções de Corte, para a indústria do Calçado e para a Indústria de Rochas Ornamentais.

A estratégia da empresa consiste numa aposta contínua na especialização em tecnologias de possível aplicação horizontal em vários setores industriais, permitindo assim diversificar a sua atividade.

Assim, a CEI tem vindo a desenvolver uma gama completa de produtos que advém de soluções tais como, tecnologia de corte por Jato de Água, Fresagem, tecnologia a laser, corte por jato de água e tecnologia robótica, que satisfazem as exigências dos seguintes setores industriais: Rochas Ornamentais, Calçado, Automóvel, Aeronáutica, Metalomecânica, entre outros.

Tendo desde o início apostado no desenvolvimento de know-how próprio, a CEI é hoje uma Marca reconhecida internacionalmente como de Excelência em Tecnologias Jato de Água, CNC, CAD/CAM, Laser e Robótica, criando e fabricando em Portugal, equipamentos de alta tecnologia.

Em 2004 atingiu a marca de 2000 equipamentos instalados em 56 países do mundo, tais como Austrália, Brasil, Canadá, China, França, Indonésia, Itália, México, Eslováquia, Coreia do Sul, Espanha, Suécia, Turquia, Estados Unidos da América e Portugal.

Tem como missão o desenvolvimento e produção de equipamentos de alta tecnologia, e não menos importante, a relação transparente com os clientes e fornecedores, nunca negligenciando a preservação e proteção do meio ambiente, tal como o envolvimento de todos os que fazem parte da família CEI.

A CEI conta com vários prémios a nível de inovação tecnológica sobretudo na área do calçado.



## **1.2 MOTIVAÇÃO**

Esta dissertação foi realizada para a obtenção do grau mestre em Engenharia Mecânica pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, no ramo de Produção, Conceção e Fabrico.

O projeto ADIMAQ surge de uma parceria entre o INEGI e a CEI ZIPOR, na procura de um equipamento híbrido que combina as tecnologias do fabrico aditivo (FA) e o fabrico subtrativo (FS) por maquinagem 5 eixos capaz de fabricar meios de produção e modelos em diferentes materiais com eficiências acrescidas em termos de custo, utilização de matérias-primas e exploração de geometrias. Os materiais alvos de estudo no ADIMAQ correspondem às principais matérias-primas dos moldes/moldações/modelos das indústrias que utilizam materiais metálicos fundidos, materiais cerâmicos e materiais compósitos, nomeadamente areia de sílica, gesso e resinas termoendurecíveis.

O objetivo principal passa então pela seleção de aditivos possíveis de adicionar às pastas de gesso e posterior formulação de pastas que possam ser utilizadas neste equipamento, procurando alcançar uma pasta ou família de pastas que possuam um tempo de presa compatível com o processo de FA e com uma resistência à fragmentação durante a maquinagem compatível com o FS.

## **1.3 CAMPOS DE APLICAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE GESSO NESTE PROJETO**

A aplicação destas formulações de gesso recai sobre 4 ramos:

- Fabrico de moldes para processamento de cerâmicas sanitárias;
- Fabrico de moldes e caixas de machos para fundição de areia;
- Fabrico de moldes para processamento de componentes de matriz polimérica;
- Fabrico de moldações não permanentes em gesso para fundição.

## **1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Numa primeira fase, são abordadas as principais características de vários tipos de gesso, como a sua proveniência, os seus vários campos de utilização, a sua desidratação e re-hidratação, as suas microestruturas, assim como o seu tempo de presa. É também apresentada a influência de aditivos nas formulações de gesso e a sua viscosidade.

Em seguida, são estudados os principais processos de fabrico aditivo e os materiais utilizados, em especial a deposição de material por extrusão. Algumas descobertas e estudos realizados sobre os processos também serão apresentados nesta mesma secção.

Numa terceira parte, é dada importância a temas como a moldação em gesso, tolerâncias, vantagens e desvantagens e o processo pelo qual são realizadas as moldações em gesso.

Por fim, a parte experimental do projeto, onde são apresentados os ensaios e o modo como foram realizados, assim como os resultados obtidos pelos mesmos. Podendo ainda ser dividida em duas partes, uma parte direccionada para o estudo da variação das temperaturas ao longo do tempo de presa e outra com vista à análise dos ensaios de flexão em três pontos.



## 2 ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

### 2.1 ENQUADRAMENTO

Atualmente a indústria de moldes, moldações, em especial as empresas fornecedoras de peças e componentes em materiais compósitos, materiais metálicos fundidos e materiais cerâmicos, são cada vez mais solicitadas para séries mais curtas e para componentes mais complexos e de grande dimensão. A produção destas peças e componentes apresenta elevados tempos de fabrico, elevados custos de produção, desperdício de material e levanta diversos desafios no que diz respeito a qualidade e competência para produzir geometrias complexas de qualidade.

Para satisfazer as necessidades do mercado, estas empresas recorrem normalmente a meios de produção, tipicamente moldes ou modelos, maquinados em resinas, cujo custo de fabrico é bastante elevado, devido ao elevado custo das resinas utilizadas (cerca de 15 a 20 €/kg) e ao grande desperdício desta matéria-prima provocado pela maquinaria. A dimensão deste problema é ainda mais acentuada quanto maior for a dimensão/volume das peças a fabricar ou quando estes moldes são utilizados para produzir pequenas séries e/ou peças únicas. Quando se trata de peças de grandes dimensões que obrigam ao desbaste de grandes quantidades de material ainda é necessário incluir o elevado tempo de maquinaria e os elevados custos de ferramentas que se desgastam rapidamente aquando da operação de desbaste de materiais abrasivos.

A mesma situação também se verifica no âmbito do desenvolvimento de produto em que se pretende fabricar um número limitado de peças ou componentes para verificação geométrica ou teste.

Neste sentido, existe uma necessidade evidente de encontrar uma solução flexível e economicamente viável que se apresente como uma alternativa às tecnologias tradicionais, que permita desenvolver produtos refinados, de forma rápida, económica e vocacionada para dar resposta às necessidades e inovações do mercado.

Assim, esta dissertação terá como principal foco o desenvolvimento de formulações de pastas de gesso passíveis de aplicar neste novo equipamento para processo híbrido.

A parte inicial desta secção apresenta o estudo do estado da arte sobre o gesso, ou seja, a proveniência, a utilização, os seus hemihidratados e processos de produção, a hidratação e desidratação, a aceleração ou retardação do tempo de presa, assim como o efeito de plastificantes às formulações de gesso.

Numa segunda parte é apresentado o conceito de fabrico aditivo, processos e materiais utilizados, estudo do mercado e soluções encontradas para o fabrico aditivo utilizando materiais cerâmicos e argamassas. Posteriormente é ainda referido o processo e a utilização de gesso em moldações em gesso.

## 2.2 INTRODUÇÃO HISTÓRICA E PROPRIEDADES DO GESSO

O gesso natural é constituído essencialmente por sulfato de cálcio hidratado, sendo conhecido como um mineral não-metálico que advém da sedimentação de rochas bastante macias e com impurezas. Esta deposição ocorre em mares rasos que posteriormente evaporaram, há cerca de duzentos a trezentos milhões de anos, maioritariamente durante o período Pérmico, último período da era Paleozóica [1].

Como material de construção, o gesso é utilizado desde a antiguidade, podendo ser encontrado em estruturas ancestrais, tais como as pirâmides do Egito (Figura 1), sob a forma de ligante entre os blocos de pedra [1].



Figura 1 - Pirâmides do Egito [2].

Posteriormente, Leonardo Da Vinci e Benvenuto Cellini começaram a utilizar gesso, principalmente para produção de escultura [3].

Recentemente, a NASA, em 2011, encontrou em Marte um veio mineral que aparentemente parece gipsita, como se pode ver na Figura 2.



Figura 2 - "Veio" de gesso encontrado em Marte [4].



A sua matéria-prima, a gipsite, é um mineral com uma grande versatilidade de aplicações devido à sua facilidade de desidratação e re-hidratação. Uma das grandes áreas de aplicação do gesso é a construção civil, seja pela utilização de placas de gesso, pela aplicação sob a forma de estuque, ou pela sua utilização na decoração de interiores, como tetos “artísticos” ou pilares esculpidos. Outra utilização do gesso na construção civil é a sua incorporação durante a moagem do cimento, como forma de controlar posteriormente o tempo de presa do mesmo.

A indústria farmacêutica é também uma grande utilizadora de gesso, na produção de fármacos, assim como o sector agrícola, onde o gesso é utilizado como fonte de cálcio, sob a forma de fertilizante, aumentando o pH dos solos e tendo a designação de gesso para solos (*Landplaster*).

Na área da medicina, o gesso é utilizado para a formação de talas e para a criação de próteses a nível dentário.

Outra grande área de utilização do gesso, e esta a mais importante para o caso em estudo, é a área da cerâmica. Neste campo, o gesso tem grande aplicação na produção de moldações para enchimento com barbotina, contra-moldagem ou prensagem, fabrico de porcelanas e de faianças [5].

O sulfato de cálcio pode ser encontrado na natureza sob várias formas. Sob a forma hidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Gipsite, totalmente desidratado ( $\text{CaSO}_4$ ), Anidrite, e, muito raramente, sob a forma hemihidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), Gesso. A Anidrite pode ainda ser solúvel ou insolúvel em água [1, 6].

A gipsite tem uma dureza de 1,5 na escala de Mohs e densidade de  $2,31 \text{ g/cm}^3$  [1]. A sua composição química média apresenta 32,5% de CaO, 46,6% de  $\text{SO}_3$  e 20,9% de  $\text{H}_2\text{O}$  [7].

A Tabela 1 resume e compara algumas das características da família de Sulfato de Cálcio.

Tabela 1 - Características da família de Sulfato de Cálcio [1]

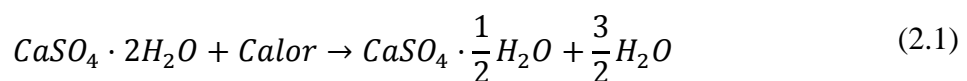
Características	Hidratado (Gipsite)	Hemihidratado (Gesso)		Desidratado	
		$\alpha$	$\beta$	Anidrite solúvel	Anidrite insolúvel
Fórmula	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		$\text{CaSO}_4$ (sol.)	$\text{CaSO}_4$ (insol.)
Massa molecular	172,17	145,15		136,14	136,14
Estabilidade termodinâmica ( $^\circ\text{C}$ )	Estável $<46^\circ\text{C}$	Metaestável		Instável	Estável
Água de cristalização (% peso)	20,92	6,21		0	0
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	2,31	2,76	2,62-2,64	2,58	2,9-3,0
Dureza escala de Mohs	1,5	-	-	-	3-4
Solubilidade em água a $20^\circ\text{C}$ ( $\text{g/dm}^3$ )	2,1	6,5	$\approx 8,8$	Hidrata para hemihidratado	2,7
Estrutura cristalina	Monoclínico	Romboédrico ou Trigonal			Ortorrômico
Índice de refração	1,522	-	-	-	-

A diferença entre o gesso hemihidratado  $\alpha$  e  $\beta$  deve-se essencialmente ao tipo de processo que é utilizado para a sua produção.

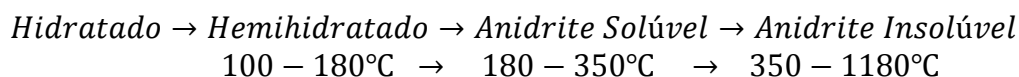
A classificação de estabilidade termodinâmica, presente na Tabela 1, refere-se a condições onde a sala de observação contém vapor de água. Fora dessas condições, apenas o hidratado permanece estável com temperaturas abaixo dos 46 °C. Acima desta temperatura apenas a anidrite insolúvel se mantém estável [1].

### 2.3 DESIDRATAÇÃO E RE-HIDRATAÇÃO DO GESSO

O gesso cerâmico, ou seja, o gesso destinado a moldes para processamento de cerâmicas, também designado muitas vezes por Gesso de Paris, é um pó de cor branca, cinzenta ou rosada, constituído essencialmente por sulfato de cálcio hemihidratado, e é obtido através da desidratação controlada do sulfato de cálcio hidratado por remoção de cerca de 75% da água de cristalização. Esta reação pode ser dada pela equação (2.1) [3, 8].



A desidratação é uma das duas características chave no ramo do gesso, a par com a re-hidratação. Ao fornecer calor ao sulfato de cálcio hidratado, este irá passar a sulfato de cálcio hemihidratado. Continuando o processo, este passará a anidrite solúvel e posteriormente a anidrite insolúvel, como esquematicamente representado abaixo.



A quantidade de calor necessário (em J/mol ou kJ/g) para passar o gesso hidratado para qualquer uma das outras fases está representada na Tabela 2 [1].

Tabela 2 - Quantidade calor de desidratação do hidratado [1].

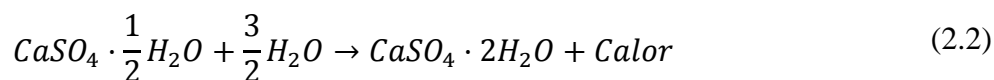
Mudança de fase a partir do Hidratado	J/mol	kJ/g
Para $\alpha$ -hemihidratado	84,6	582,7
Para $\beta$ -hemihidratado	86,7	597,2
Para $\alpha$ -anidrite (sol.)	117,4	863,1
Para $\beta$ -anidrite (sol.)	121,8	895,7
Para anidrite (insol.)	108,6	798

No ramo da fundição, o gesso divide-se em dois tipos: o cinzento, conhecido pela sua utilização em processos de fundição, que é menos puro e mais barato que o gesso branco, conhecido como gesso branco para moldar [3].

A obtenção em laboratório deste último faz-se por dois processos distintos, dos quais resultam o  $\alpha$ -hemihidratado e o  $\beta$ -hemihidratado. O primeiro é obtido por um processo húmido, tal como autoclave sob altas pressões de vapor de água, em ácidos ou soluções salinas a temperaturas superiores a 45 °C ou acima dos 97,2 °C quando imerso em água. O segundo, preparado através do aquecimento do gesso hidratado sob escasso vapor de água parcialmente pressurizado, tal como ar seco ou vácuo, entre os 45 °C e os 200 °C [9].

A diferença de solubilidade entre o gesso hidratado ( $2,1 \text{ g/dm}^3$ ) e o gesso hemihidratado ( $7,65 \text{ g/dm}^3$  em média) é o grande motivo para ocorrer cristalização deste último em laboratório, sendo que a solubilidade do gesso hidratado aumenta significativamente na presença de ácidos, especialmente, o ácido sulfúrico ou ácido fosfórico [1].

Durante a hidratação, o gesso hemihidratado volta ao estado hidratado através de uma reação exotérmica (equação (2.2)), obtendo-se uma barbotina líquida que rapidamente ganha presa e endurece em poucos minutos [3].



Na Tabela 3 pode-se verificar os valores da quantidade de calor libertada durante o processo de re-hidratação dos tipos de gesso em gesso hidratado [1].

Tabela 3 - Quantidade de calor libertada durante o processo de re-hidratação [1].

Mudança de fase para o Hidratado	J/mol	J/g
A partir do $\alpha$ -hemihidratado	$17,2 \pm 85$	$100.0 \pm 0.50$
A partir do $\beta$ -hemihidratado	$19,3 \pm 85$	$111.9 \pm 0.50$
A partir do $\alpha$ -anidrite (sol.)	$117,4 \pm 85$	$149.6 \pm 0.50$
A partir do $\beta$ -anidrite (sol.)	$121,8 \pm 85$	$173.3 \pm 0.50$
A partir da anidrite (insol.)	$108,6 \pm 85$	$98.0 \pm 0.50$

A formação do gesso hidratado a partir do gesso hemihidratado misturado com a água, faz-se por destruição da estrutura do hemihidratado e crescimento de cristais de hidratado de hábito acicular e tamanho bem maior do que os do hemihidratado. O crescimento dos cristais de sulfato de cálcio hidratado torna a barbotina sucessivamente mais viscosa até endurecer. O tempo de endurecimento é usualmente na ordem dos 20 minutos, mas pode ser prolongado para várias horas se forem adicionados retardadores de presa à mistura, ou reduzido para valores abaixo dos 3 minutos se na presença de aceleradores [1, 3].

Existem atualmente duas teorias que explicam a presa do gesso [1, 10]:

- Teoria de *Le Chatelier*, que em 1887 admitiu que a presa se produz devido à diferença de solubilidade entre o hemihidratado ( $6 \text{ a } 10 \text{ g/dm}^3$ ) e o hidratado ( $2 \text{ g/dm}^3$ ). Em contacto com água, o hemihidratado dissolve-se até à saturação, dando origem a uma solução sobressaturada, e proporcionando assim condições para a precipitação do hidratado. O processo envolve assim a dissolução do hemihidratado, dando-se subsequentemente a reação de hidratação (transformação da solução hemihidratada em solução hidratada sobressaturada) espontaneamente a partir de germes de hidratado existentes na barbotina. Os cristais em forma de agulha cruzam-se em todas as direções produzindo uma rede tridimensional que confere resistência mecânica às moldações;
- Cavazzi e outros, explicam a presa por processo coloidal. Quando se misturam o gesso e a água forma-se um gel intermédio, a partir do qual se desenvolvem os cristais de gesso hidratado. A presa corresponderá assim a uma coagulação desse gel.

## 2.4 MICROESTRUTURA DO GESSO

Durante a hidratação, os gesso  $\alpha$  e  $\beta$  hemihidratados, tornam-se numa massa sólida de gesso hidratado. Esta solidificação é feita através do entrosamento das agulhas dos cristais de gesso durante a fase de transição. Os cristais gerados a partir do  $\alpha$ -hemihidratado são melhor formados e têm um maior grau de interligação e entrelaçamento, devido à evolução gradual da microestrutura. No caso do  $\beta$ -hemihidratado, os cristais são mais curtos e empilhados em vez de entrelaçados. A diferença morfológica entre os cristais de  $\alpha$  e  $\beta$ -hemihidratado devem-se aos diferentes mecanismos de hidratação, uma vez que os cristais de  $\alpha$  apresentam uma estrutura mais regular que os de  $\beta$ , como mostrado na Figura 3 [11, 12].

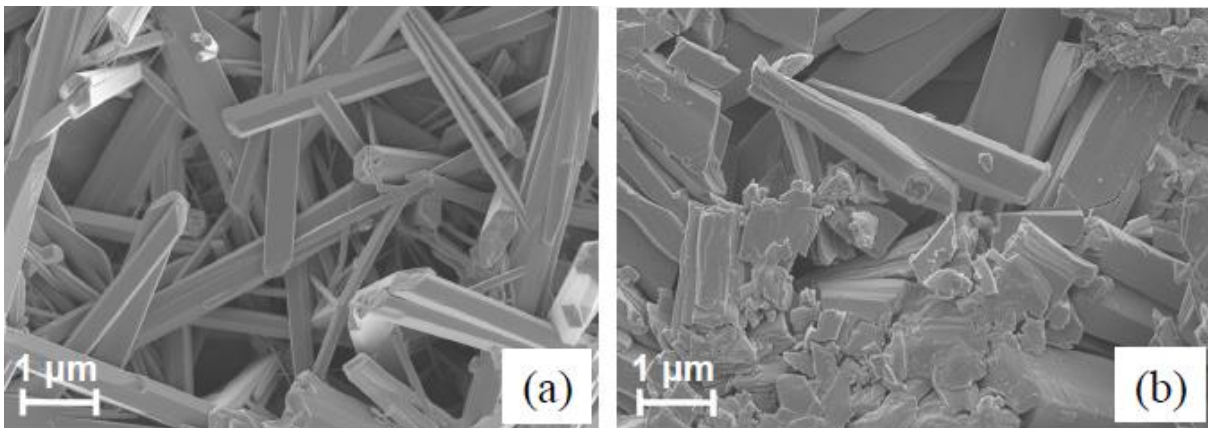


Figura 3 - Microestrutura típica dos gessos  $\alpha$  e  $\beta$  hemihidratados (a e b, respetivamente) [12].

A estrutura porosa dos cristais do gesso  $\alpha$  hemihidratado evolui gradualmente formando uma estrutura mais consistente e homogênea dos cristais, enquanto os cristais de gesso  $\beta$  hemihidratado desenvolvem-se mais rapidamente no começo da hidratação, formando agulhas mais pequenas e fraturadas, gerando uma estrutura menos homogênea [11, 12].

## 2.5 ÁGUA CONFINADA

A resistência mecânica do gesso hidratado deve-se essencialmente às forças de interação intergranular ou intercristalinas, uma vez que são de grandezas superiores às forças intragranulares ou intracristalinas. As forças intercristalinas são representadas por duas forças: de “Van der Waals” e Ligações de Hidrogénio. Como as forças de “Van der Waals” são de natureza eléctrica, estas tornam-se mais fracas do que as ligações de hidrogénio devido à alta constante dielétrica da água presente na superfície dos cristais. Portanto, acredita-se que são as ligações de hidrogénio que suportam a adesão resultante do contacto direto entre as superfícies dos cristais. Para além destas forças de adesão do contacto direto entre as superfícies dos cristais, existe a contribuição das forças de adesão que advém das finíssimas camadas de água que se aprisionam entre as superfícies dos cristais. A estas camadas de água entre duas superfícies dos cristais, que têm um comportamento semelhante ao de um sólido vítreo ao invés de um líquido e que proporcionam uma adesão entre as mesmas, denomina-se água confinada (“*confined water*”). Assim, a água confinada contribui para a resistência mecânica do hidratado. A Figura 4 esquematiza, para uma melhor percepção, a existência de água confinada entre os cristais [13, 14].

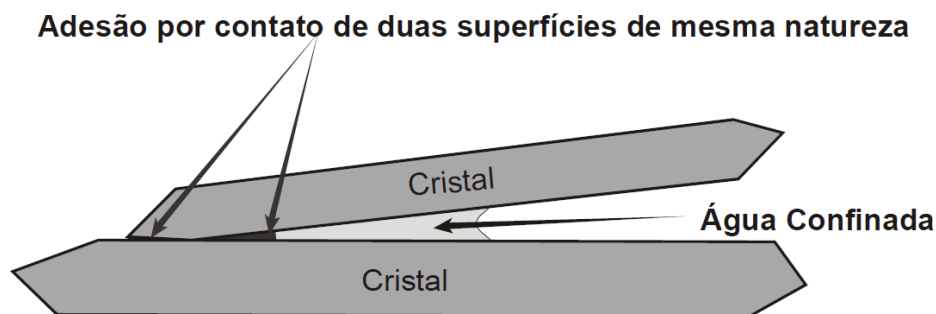


Figura 4 - Pequeno espaço entre cristais que proporciona a existência de água confinada que contribui fortemente para a adesão intercristalina do material conformado [14].

## 2.6 ACELERAÇÃO E RETARDAÇÃO DO TEMPO DE PRESA

O tempo de presa dos gessos hemihidratados pode ser prolongado ou diminuído drasticamente com a adição de retardadores ou aceleradores de presa à mistura. Estes dois efeitos na alteração do tempo de presa são essenciais dependendo da aplicação pretendida do gesso [1].

O acelerador mais comum é o próprio gesso que promove pontos de nucleação homogêneos. Este efeito é por vezes observado quando se adiciona uma mistura fresca de gesso a uma argamassa. Alguns aditivos como o açúcar e o amido são aditivos utilizados durante a produção de placas de gesso. O sulfato de potássio é um aditivo caracterizado por ser um tipo de acelerador químico que promove a formação de íons de sulfato [1].

De uma forma geral foi observado que ácidos inorgânicos fortes, assim como sais de ácidos fortes e bases fortes ou fracas são considerados aceleradores [9].

Assim, alguns aceleradores são mais eficazes do que outros pois este tipo de aceleração relaciona-se com o efeito da força iónica devido à presença de íons não-complexos [9].

Os aceleradores promovem a hidratação dos gessos hemihidratados em hidratados segundo dois mecanismos [9]:

- i) Aumentando a nucleação através da ação de sedimentação;
- ii) Modificando a taxa a que o cálcio e o sulfato são transportados e incorporados na estrutura na fase de crescimento do hidratado através do aumento da taxa de dissolução do hemihidratado.

A adição de gesso hidratado, durante a hidratação do hemihidratado, promove uma aceleração da hidratação devido às imperfeições cristalinas nos cristais de hidratado. Na presença de hidratado sob a função de acelerador, a morfologia cristalina do hidratado altera-se. As interligações entre as agulhas ( $15\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ ) para o  $\alpha$ -hemihidratado tornam-se mais finas e curtas, alterando-se tipicamente para valores a rondar os  $10\text{ }\mu\text{m} \times 0,5\text{ }\mu\text{m} \times 0,5\text{ }\mu\text{m}$  na presença de 2% em peso de acelerador. Esta mudança de morfologia reduz significativamente as ligações intercristalinas, o que leva a uma redução substancial a nível de resistência mecânica [9].

Segundo vários estudos sobre o efeito da aceleração do tempo de presa, adicionando vários aniões e catiões ao hemihidratado, concluiu-se que o sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) é o acelerador mais eficaz. O sulfato de potássio aumenta o crescimento dos cristais de hidratado em ambas as direções e na direcção normal ao eixo das agulhas. Como resultado desse crescimento, as agulhas tornam-se mais largas e finas e com menor ligações intercristalinas.

Consequentemente, a argamassa apresenta uma menor resistência mecânica embora a adição do químico leve a um tempo de presa muito mais reduzido [9].

Por outro lado, o processo de retardamento do tempo de presa do gesso também é alvo de estudo, principalmente por parte de empresas na área da construção civil. Mas, no presente trabalho, este tipo de aditivos não será analisado exaustivamente pois encontra-se fora dos objetivos pretendidos.

De salientar que de uma forma geral, foi observado que os ácidos orgânicos fracos e os seus sais com bases fortes agem como retardantes. Tanto proteínas como sais de ácido fosfórico ou ácido bórico funcionam como retardantes durante a hidratação do hemihidratado [9].

O ácido cítrico, ácido málico, ácido succínico e o ácido tartárico são considerados retardantes, sendo também por esta ordem caracterizado o seu poder de retardamento, isto é, o ácido cítrico é o retardador mais eficaz. Adjacente ao que foi mencionado anteriormente, o aumento do tempo de presa também está relacionado com a quantidade de retardador adicionado à mistura [9].

## **2.7 INFLUÊNCIA DE SUPERPLASTIFICANTES NAS MISTURAS DE GESSO BETA**

Os superplastificantes são utilizados em misturas de argamassas com cimento para reduzir a água e aumentar a fluidez, traduzindo-se num aumento de resistência mecânica da mistura. São compostos por moléculas de elevada massa molecular de polímeros orgânicos que se tornam solúveis na presença de água. A sua utilização na área da construção civil começou desde que foram introduzidos no mercado, na década de 1970, mas no que diz respeito a materiais com base em gesso, está muito atrasada a sua utilização [15].

A utilização de polímeros nas formulações de gesso conduz a uma melhoria nas propriedades mecânicas nas mesmas. Stav e Bentur [16], sugeriram que as propriedades do gesso podem melhorar com a incorporação de monómeros de acrilamida na matriz inorgânica que sofre polimerização. Avalos et. al. [17], modificaram a microestrutura e consequentemente o comportamento à flexão das argamassas de gesso utilizando latex e polímero de butadieno-estireno. A adição de 10% deste latex aumentou a resistência à flexão do gesso  $\beta$ -hemihidratado de 8,9 MPa para 11,5 MPa. Bijen e Van Der Plas [18], usaram polímeros acrílicos e fibras de vidro para produzir formulações de gesso com maior resistência mecânica [15].

Em suma, a adição de superplastificantes contribui para um aumento da fluidez dos materiais de construção, como o cimento e o gesso, para a mesma relação de água/ligante ou permite uma maior processabilidade para menores relações de água/ligante. Contudo, o aumento da fluidez e processabilidade das pastas de gesso dependem da concentração do superplastificante, sendo que para pequenas concentrações dos mesmos, em gesso  $\beta$ -hemihidratado, se observa pouca influência na sua consistência. Verificou-se também uma diminuição do tempo de presa do gesso  $\beta$ -hemihidratado, na presença de superplastificantes, de 28 para 15 minutos com o aumento da concentração de 0 a 1% em peso dos mesmos. Esta redução do tempo de presa pode atribuir-se à velocidade de cristalização dos cristais de hidratado, responsáveis pelo tempo de presa do gesso  $\beta$ -hemihidratado [15].

Os melhores valores para os testes de compressão e flexão foram obtidos para concentrações de 0,6% de superplastificantes. Aumentando a resistência à compressão e à flexão em 69% e 42%, respetivamente, comparando com formulações de gesso sem qualquer adição de superplastificantes [15].

Os superplastificantes elevam a taxa de nucleação dos cristais de hidratado aumentando a solubilidade e dissolubilidade do gesso  $\beta$ -hemihidratado em solução. Durante a hidratação, os compostos iónicos do superplastificante interligam-se com os iões de cálcio formando estruturas complexas. Estas estruturas complexas irão preencher os poros na matriz de gesso hidratado, influenciando a sua morfologia, como é observado, através de uma análise no microscópio electrónico, na Figura 5.

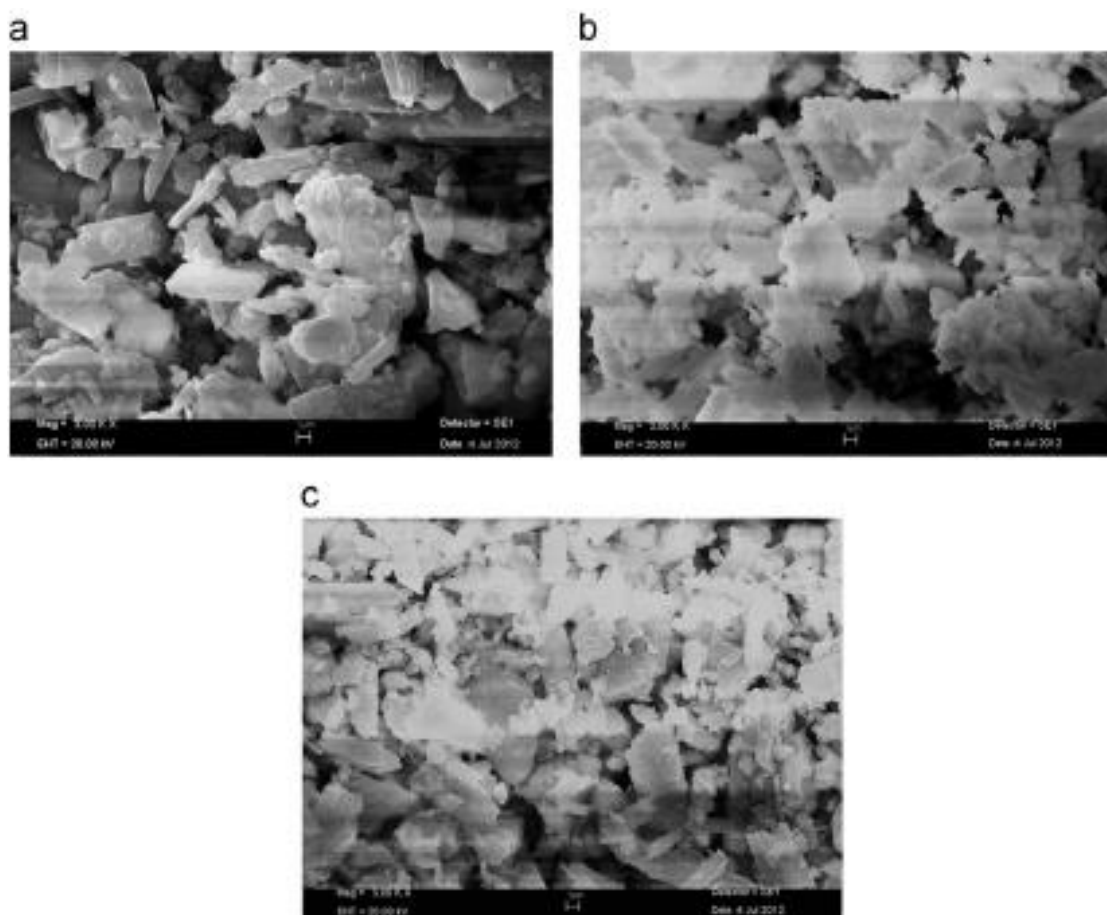


Figura 5 - Imagens da microestrutura em microscópio electrónico de gesso  $\beta$ -hemihidratado sem adição de superplastificante (a), com adição de 0,4% (b) e 0,6% (c) [15].

A Figura 5 (a) corresponde a uma matriz típica do gesso  $\beta$  sem adição de superplastificantes, sendo possível ver cristais com a forma de flocos e agulhas aleatoriamente formadas. Com a adição de superplastificantes, Figura 5 (b) e (c), a morfologia dos cristais de gesso hidratado alterou-se significativamente, dando assim lugar a uma microestrutura mais compacta e com maior concentração de ligações entre os cristais. A absorção do superplastificante leva à formação de uma substância gelatinosa que preenche os poros da matriz de gesso, funcionando como um agente ligante entre os cristais. Esta maior interligação dos cristais leva a que o produto final obtenha um aumento da resistência à água [15].



## 2.8 VISCOSIDADE

Isaac Newton foi o primeiro a correlacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa a que este é submetido. Ao contrário dos sólidos, os líquidos deformam-se continuamente até encontrar uma barreira física que impossibilite o seu escoamento. Esta propriedade pode ser verificada quer nos líquidos quer nos gases, embora nos gases não seja perceptível pela maioria das pessoas. A reologia é o estudo mecânico da deformação e do movimento da matéria, relacionando-se assim com a viscosidade. A caracterização reológica dos fluidos determina assim a taxa de deformação do material com o tempo. Segundo o Sistema Internacional de Unidades (SI), a tensão de corte é expressa em Pascal (Pa) e a taxa de tensões de corte em Pascal vezes segundo (Pa.s), sendo esta a unidade utilizada para definir a viscosidade. A unidade utilizada anteriormente ao Pa.s era a unidade Poise, em que uma unidade Poise corresponde a 0,1 Pa.s. [19].

Assim, quanto menor for a viscosidade de um fluido, menor será a tensão necessária para o submeter a uma certa taxa de corte constante. Como exemplo de um material viscoso temos as colas, o mel ou as resinas, em contrapartida temos como material pouco viscoso a água. Neste trabalho foram realizados testes de viscosidade para algumas formulações de gesso, de modo a caracterizar a evolução da sua viscosidade ao longo do processo de ganho de presa das mesmas. Inicialmente a formulação terá uma viscosidade maior ou menor, dependendo da consistência da mistura, ou seja, da relação gesso/água utilizada e aumentará com o passar do tempo de presa.

Tendo em conta que o processo de hidratação dos cristais de hidratado formados a partir de gesso  $\beta$  se desenvolverão mais rapidamente comparado com os a partir de gesso  $\alpha$ , a evolução da viscosidade destas barbotinas dar-se-á, à partida, a uma velocidade superior.

## 2.9 MAQUINABILIDADE E FABRICO ADITIVO

A aposta no gesso para várias áreas da indústria, especialmente na indústria da construção civil, recai sobretudo no baixo valor de comercialização do mesmo, aspecto importantíssimo na produção em massa.

Todavia, o gesso por si só é um material que não preenche os requisitos necessários para poder ser maquinado por uma máquina de CNC (Controlo Numérico Computorizado) pois as suas propriedades mecânicas não permitem a maquinação de arestas vivas e contornos suaves e geram poeiras aquando da mesma.

Não obstante, esta necessidade de maquinar o gesso continua a existir, o que leva ao desenvolvimento de pastas de gesso que contrariem o supracitado. Para tal efeito, foram realizados estudos sobre gessos aditivados com diversos materiais que conferem uma maior resistência à fragmentação durante a maquinação. Estes estudos incluem materiais poliméricos que conferem maquinabilidade e uma maior resistência mecânica. Contudo, estes novos materiais têm custos elevados de produção e são pouco amigos do ambiente [20].

Uma vez criados os blocos de gesso para maquinação, com dimensões superiores ao produto final, estes são submetidos a vários processos de desbaste, como fresagem e mandrilagem até ao acabamento final, o que leva a um grande desperdício de material durante o processo [21]. Uma solução encontrada para este desperdício gerado na produção de peças em gesso passa pelo fabrico aditivo.

Esta solução permite uma redução drástica no desperdício de material uma vez que o fabrico de peças por maquinação pode gerar valores de desperdício na ordem dos 96% e por fabrico aditivo consegue-se uma redução de 40% desse desperdício, sendo que apenas 5% do material não será reciclável. Para uma empresa que produza séries pequenas, torna-se financeiramente



rentável este tipo de processo, pois não necessita de moldes ou ferramentas, não produz grandes desperdícios e apenas necessita de um operador. Em contrapartida, para a produção de grandes séries, o fabrico aditivo torna-se mais dispendioso do que os processos convencionais e a qualidade do acabamento é inversamente proporcional à velocidade de deposição do dispositivo e às suas limitações [22], ou seja, quanto maior for a velocidade do dispositivo, menor será a qualidade do acabamento.

O fabrico aditivo tem como base a deposição de várias camadas de material, sobrepondo-as por forma a criar um modelo, idealizado por computador, segundo um ficheiro CAD 3D (Computer-Aided Design).

Obviamente, cada camada terá uma espessura mínima, e por isso o resultado esperado será uma aproximação do modelo original. Quanto menor for a espessura de cada camada, maior será a sua aproximação ao idealizado por computador [23].

Utilizando este processo de fabrico, é assim exequível a criação de objetos com elevada complexidade geométrica, interligados entre si, e até com vários materiais sem necessitar de recorrer à montagem dos diversos componentes, ultrapassando assim algumas dificuldades do processo produtivo tradicional [22].

Nos últimos trinta anos, o fabrico aditivo teve uma enorme evolução a nível de complexidade dos objetos criados, materiais utilizados e de redução de tempo de produção [24].

Analisando o gráfico da Figura 6 podemos observar a evolução da complexidade dos objetos produzidos, numa escala de 1 a 3, em comparação com o tempo de produção em semanas durante quarenta anos de evolução. O tempo de produção diminuiu drasticamente desde o início dos anos 90 para a atualidade.

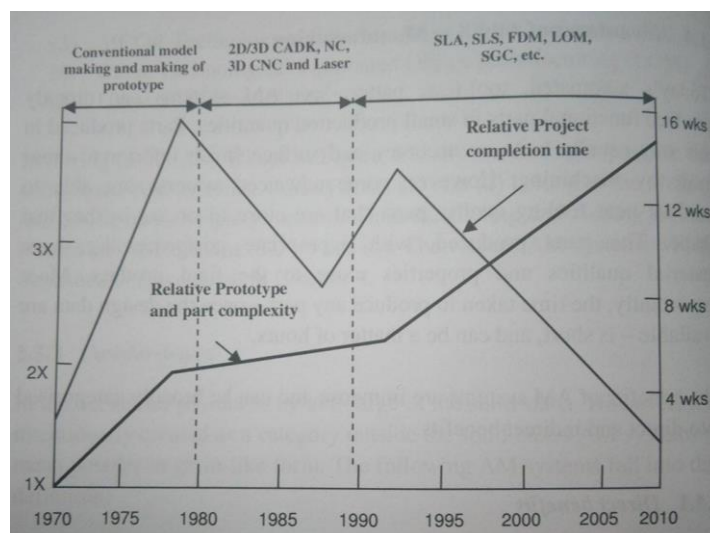


Figura 6 - Evolução do tempo de projeto e complexidade de produtos durante 40 anos [24].

Não só o tempo mas também os custos de produção têm vindo a decrescer cerca de 50% a 90%, dependendo do tamanho da série a produzir ou do número de peças a produzir [24]. Tal como a quantidade de setores a que este processo de produção se foi estendendo, como a medicina, a indústria militar ou a restauração. É possível criar protótipos, modelos físicos, padrões ou ferramentas e em vários tipos de materiais como polímeros, metais, cerâmicos, compósitos [25].

Abre-se assim um leque de ideias de objetos possíveis de criar em que apenas a imaginação será o limite.

Cameras fotográficas, telemóveis, peças para motores, interiores de automóveis, componentes de aviões, ferramentas elétricas e implantes dentários são apenas o início de uma longa lista de produtos que evoluíram com o aparecimento do fabrico aditivo [25].

O gráfico da Figura 7 representa as várias áreas em que o fabrico aditivo é utilizado, em percentagem.

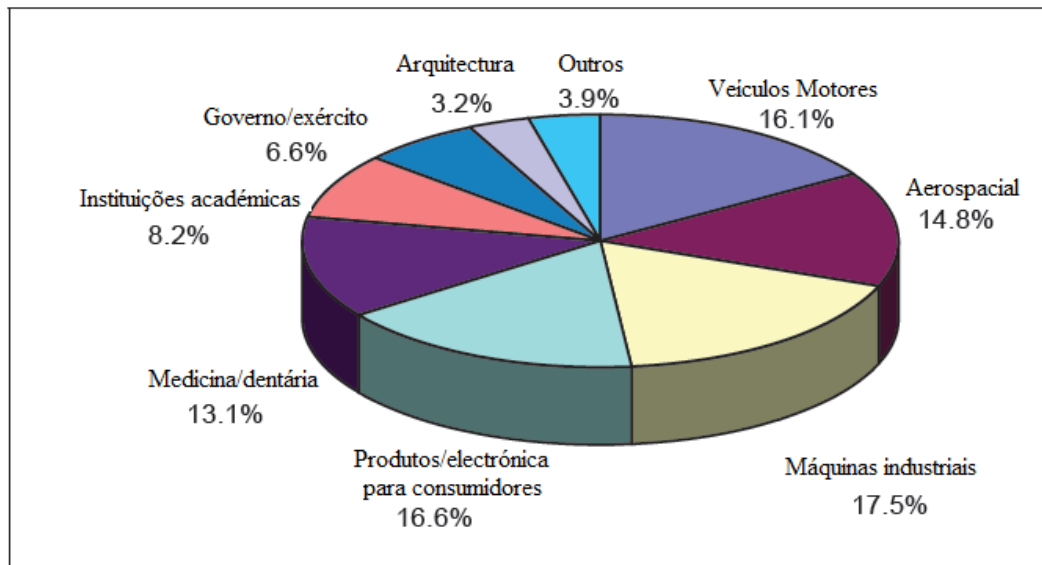


Figura 7 - Utilização do fabrico aditivo nas várias áreas da indústria (adaptado de [25]).

A secção “Outros” corresponde a indústrias como as do gás, petróleo, artigos desportivos e outras indústrias que não se incluem em nenhuma das outras secções [25].

Como mencionado anteriormente, existe uma vasta gama de aplicações no processo de fabrico aditivo, sendo estas, algumas das mais importantes [25]:

- Ajuda visual (para engenheiros, designers, profissionais da medicina, etc.);
- Modelos de apresentação (incluindo a arquitetura);
- Protótipos e montagem;
- Moldes para prototipagem (modelos em silicone e borrachas);
- Moldes para fundição;
- Ferramentas;
- Peças funcionais (para prototipagem, produção em série, etc.);
- Educação e pesquisa;
- Outros.

O gráfico da Figura 8 seguinte diz respeito à percentagem de utilização do fabrico aditivo segundo as suas aplicações.

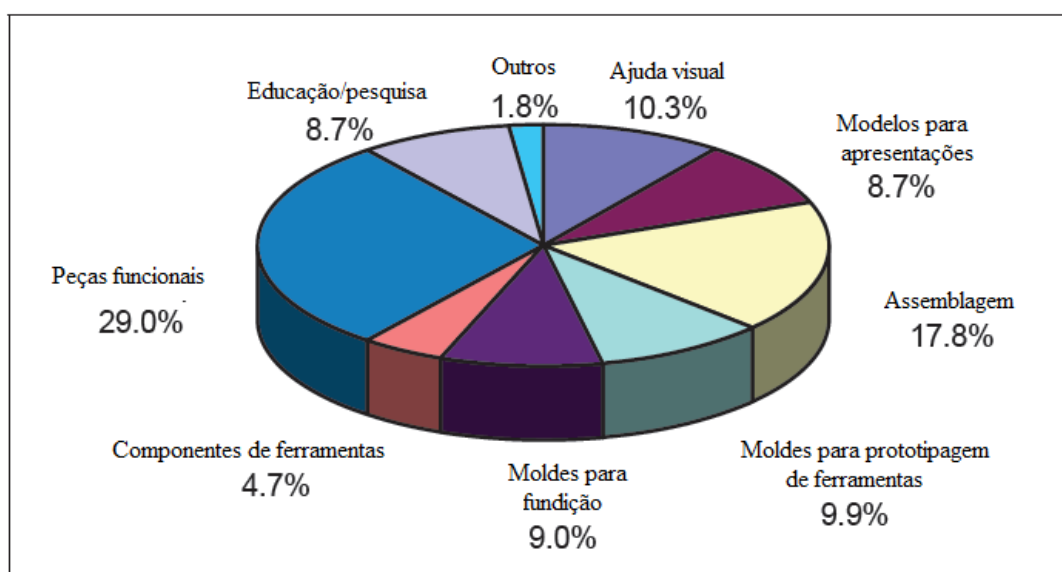


Figura 8 - Aplicações do fabrico aditivo (adaptado de [25]).

O fabrico aditivo permite assim idealizar protótipos e modelos visuais num tempo mais reduzido do que nos processos convencionais, e de uma maneira geral a um custo mais reduzido, dando ao beneficiário uma maior margem de manobra, aquando da criação de protótipos, ao detetar possíveis erros na peça que se descubram apenas quando são sujeitas à atividade para que foram produzidas.

No ano de 2013 foi registado um aumento nas vendas de 34,9% neste tipo de processo, traduzindo-se em 2,42 biliões de euros a nível mundial. Durante a última década o crescimento médio foi de 27%, sendo que nos anos de 2010 a 2013 o crescimento foi de 32,3% de acordo com o *Wohlers Report* [25].

O aparecimento de novas técnicas de baixo custo, muitas deles associados à expiração do período de vigência de patentes, e a facilidade de utilização, levaram ao crescimento das vendas de impressoras 3D para uso pessoal. Como é possível analisar no gráfico da Figura 9, até 2008 a venda de impressoras para uso pessoal era quase inexistente, passando em dois anos a igualar o número de vendas comparando com as vendas para empresas [22].

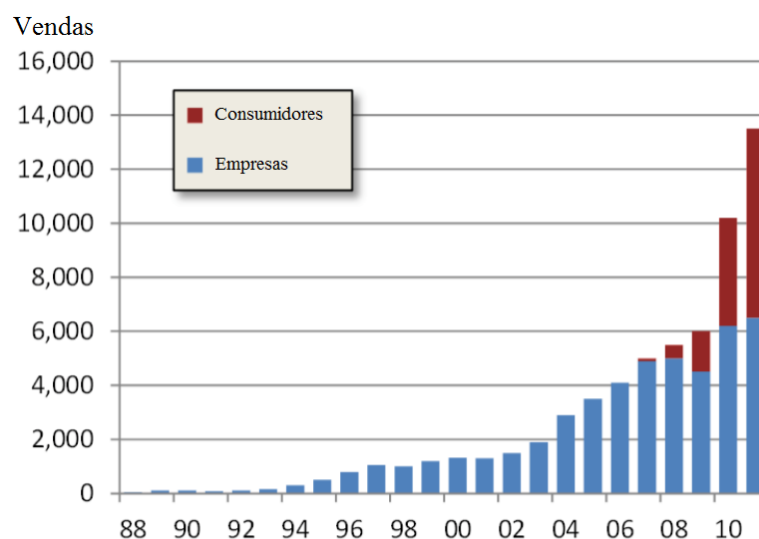


Figura 9 - Vendas de impressoras 3D até ao ano de 2010 [22].

O número de vendas foi subindo exponencialmente, para 2015 o número de vendas de impressoras 3D esperado rondava os 240 mil e o número de vendas para 2016 é de cerca de 500 mil unidades sendo esperado a duplicação das vendas de ano para ano até 2019 [26].

O gráfico da Figura 10 dá-nos uma ideia da evolução das vendas nos anos anteriores e futuros.

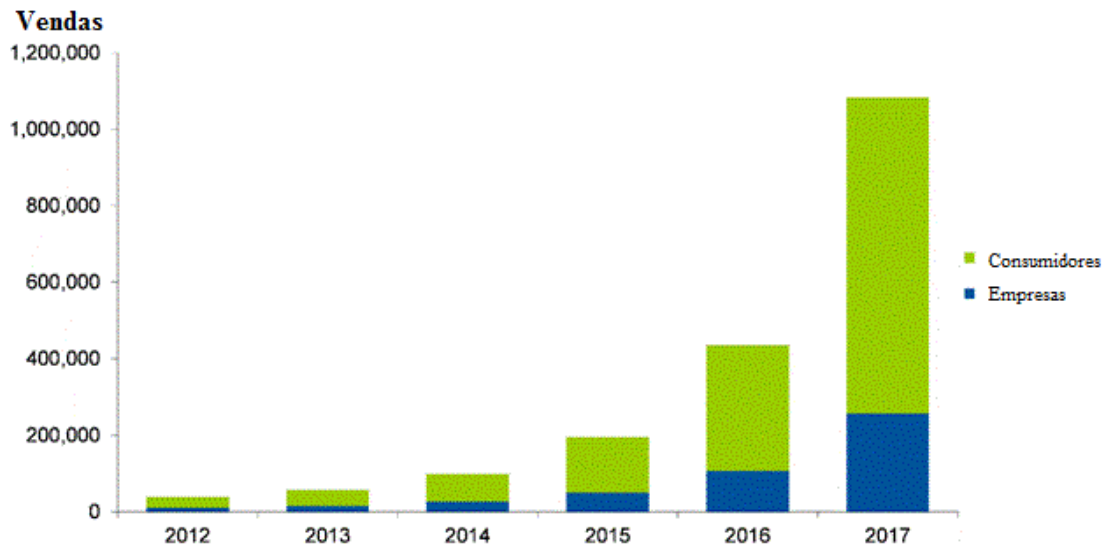


Figura 10 - Vendas de impressoras 3D nos últimos anos e previsão até 2017 [27].

## 2.10 TIPOLOGIA DE PROCESSOS E MATERIAIS NO FA

### 2.10.1 Processos no FA

Dentro do fabrico aditivo, existem vários tipos de processo, embora advenham na maioria de um ficheiro 3D e da sobreposição de sucessivas camadas de material. Assim, a lista abaixo contempla alguns destes processos [22, 25]:

- Modelação por extrusão de material (FDM) – Deposição de materiais termoplásticos por extrusão de filamentos através de um bico de extrusão.
- Deposição de material sob a forma de gotículas – Deposição de gotículas de material em posição pré-definida;
- Impressão tridimensional – Powder-Binder Bonding, baseia-se na ligação de partículas através da deposição de um ligante líquido em partículas de origem polimérica ou cerâmica;
- Fabricação de objetos por camadas (LOM) – Sobreposição de folhas de papel cortadas a laser de modo a criar uma forma;
- Estereolitografia (SL) – Fotopolimerização de resinas termoendurecíveis através de um feixe laser de raios ultravioleta;
- Sinterização seletiva por laser (SLS) – Incidência de feixe de laser sinterizando um pó polimérico;
- Sinterização por laser de metal (SLM) – Variação do SLS mas direccionado para o processamento de metais;
- Fusão por feixe de electrões (EBM) – Processo semelhante ao SLM mas com a utilização de um feixe de electrões ao invés de um feixe laser.

Apesar da vasta lista de processos, todos os dias são criadas novas subdivisões de cada um, adequando o seu processo ao resultado final a que a peça se destina.

Embora exista uma grande panóplia de processos de fabrico aditivo, o presente trabalho apenas se focará no estudo do processo de extrusão de material, pois será esta a técnica a implementar neste projeto.

### 2.10.1.1 Extrusão de material

Este processo de fabrico aditivo consiste na extrusão de material através de um bico de extrusão ou orifício, em que a máquina força o material a passar por uma secção, na cabeça de extrusão, sobre uma plataforma que se pode mover segundo os plano x-y. Após completa a camada, a cabeça de extrusão sobe ou a plataforma desce e começa-se a depositar a camada seguinte de material. Tipicamente, o material utilizado é um termoplástico embora a lista de materiais se possa estender a metais, entre outros.

Este processo, já utilizado desde 1991, é muito fácil de operar comparado com os restantes. A máquina geralmente inclui uma cabeça de extrusão mas pode, em muitos casos, conter duas ou três cabeças com materiais diferentes ou cores diferentes.

O princípio do processo pode ser representado pela figura seguinte.

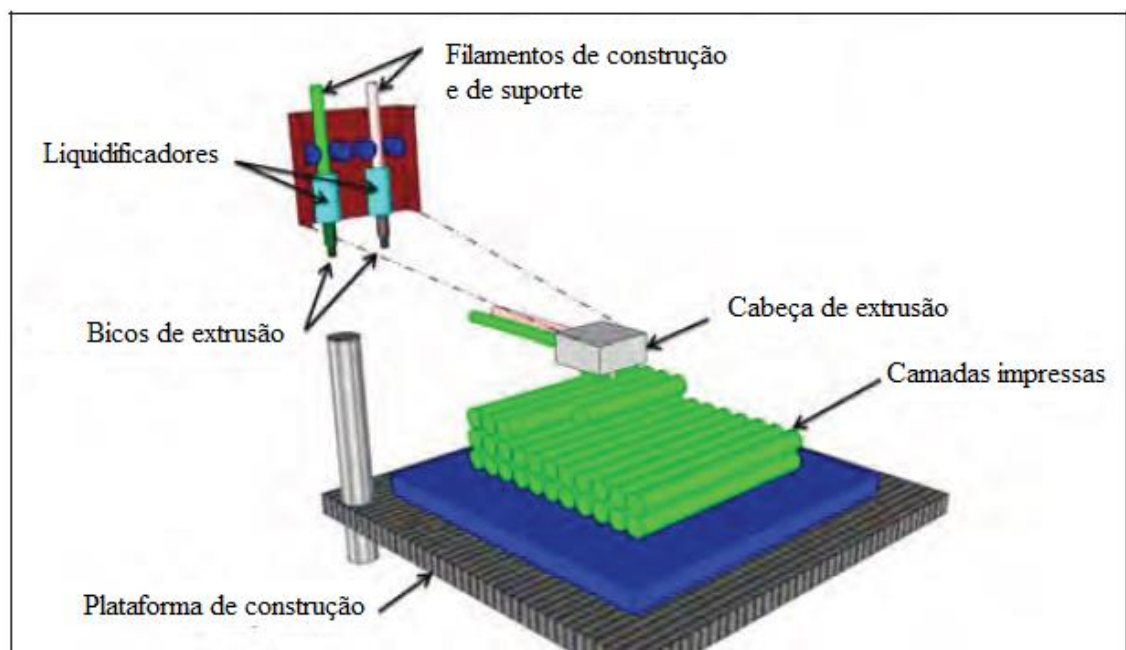


Figura 11 - Princípio de funcionamento do processo de extrusão de material (adaptado de [25]).

### 2.10.1.2 Pós-processamento

Após o processo de produção da peça é necessário proceder a atividades de acabamento. Em peças feitas por extrusão de material, deposição por gotículas, fotopolimerização ou sinterização por laser, é utilizado muitas vezes material de suporte, Figura 12, que necessita de ser removido [25].

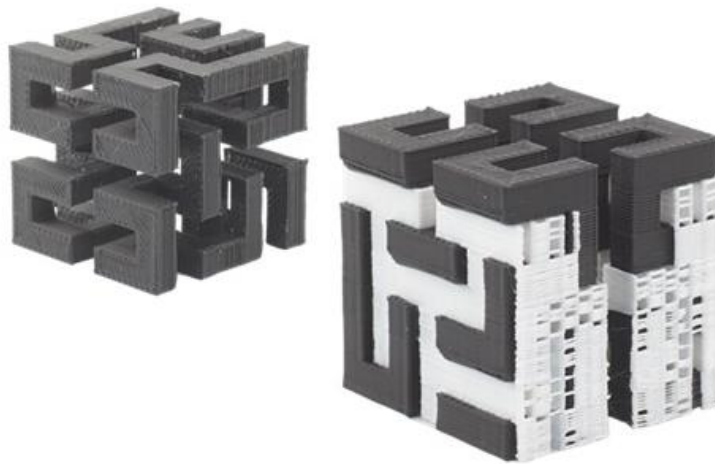


Figura 12 - Remoção do material de suporte [28].

Nos processos de sinterização, onde é utilizado um pó polimérico ou metálico, é necessária a remoção do excesso de pó ou no caso da produção de peças metálicas por fabrico aditivo, muitas vezes recorre-se a tratamentos térmicos para remover tensões internas no material [25].

Dependendo do tipo de acabamento desejado, as peças produzidas podem necessitar de acabamentos manuais por lixagem ou em máquinas de CNC ou acabamentos com agentes químicos podendo atingir qualidade de espelho na peça. Este processo químico é utilizado essencialmente em metais mas pode ser aplicado em polímeros [25].

### 2.10.2 Materiais Poliméricos e Metálicos

As duas categorias de materiais mais utilizados no fabrico aditivo são os polímeros e os metais, mas a lista de materiais que podem ser utilizados neste tipo de processos aumenta de dia para dia, sendo possível utilizar-se materiais como, por exemplo, materiais compósitos, cerâmicos, alimentos, células vivas suspensas num hidrogel, vidro ou materiais híbridos entre cerâmico e metal.

Na área dos plásticos, o material escolhido é baseado nas suas características, tais como, cor, transparência, resistência mecânica, rigidez, biocompatibilidade, temperatura de transição, resistência ao fogo, esterilização ou emissão de gases. Podem ser escolhidos dentro de uma vasta gama de durezas, desde extremamente duros até às borrachas. Os plásticos dividem-se em duas categorias, os termoplásticos e os termoendurecíveis, sendo que os primeiros mantêm as suas propriedades e podem ser fundidos várias vezes, enquanto os termoendurecíveis uma vez solidificados não podem voltar a ser fundidos [25].

Neste ramo dos materiais, são utilizados polímeros como o PLA, o ABS, o PC, o PA, o PS, o PET, entre outros [25].

Os preços dos polímeros para fabrico aditivo são tipicamente superiores aos dos equivalentes utilizados nos processos convencionais. Os valores dos termoplásticos utilizados em fabrico aditivo rondam os 75-228 € por kg para os processos de sinterização por laser. Enquanto os termoplásticos utilizados em injeção rondam os 2-3 € por kg, ou seja, 58 a 125 vezes mais baratos.

A diferença tão acentuada de preços deve-se à quantidade de material produzido para cada um destes tipos de processos, sendo que é estimado que por cada kg de polímero produzido para fabrico aditivo são produzidos cerca de 100 toneladas para processos convencionais [25].

A lista de materiais metálicos utilizados em fabrico aditivo é cada vez mais abrangente, podendo ser dividida em [25]:

- Aços para ferramentas;
- Aços inoxidáveis;
- Titânio puro comercial;
- Ligas de titânio;
- Ligas de alumínio;
- Ligas de níquel;
- Ligas de cobalto-crómio;
- Ligas de cobre;
- Ouro;
- Prata.

## **2.11 OFERTA DE MERCADO**

Nesta secção são mostrados alguns equipamentos disponíveis no mercado. Estes equipamentos estão de alguma forma ligados ao ramo das cerâmicas, quer de pastas cerâmicas quer de argamassas de cimento ou de gesso.

### **2.11.1 Materiais Cerâmicos**

Os materiais cerâmicos e as misturas cerâmicas são abrangidos por vários processos de fabrico aditivo. A Lithoz [29] e 3DCeram [30], empresas que utilizam fotopolímeros carregados com material cerâmico em processos de fabrico aditivo. A 3D Systems [31], outra empresa do ramo, utiliza a mesma solução com o gesso [25].

O *CeraFab 7500*, equipamento utilizado pela Lithoz, utiliza uma área de trabalho com cerca de 76 x 43 x 150 mm, com uma matriz de 1920x1080 pixéis, o que resulta numa resolução de 40 micrón (635 dpi). A espessura de camada pode variar entre 25 e 100 µm e a velocidade de trabalho pode chegar às 100 camadas por hora. O preço de tabela deste equipamento é de 220 mil euros [25].

No que diz respeito ao fabrico aditivo com materiais cerâmicos ou argamassas por extrusão de material a informação disponibilizada ainda é muito escassa quando comparada com os materiais poliméricos ou metais. Contudo, é possível encontrar alguma informação sobre extrusão de materiais cerâmicos, sendo que existem empresas que possuem máquinas capazes de extrudir uma pasta cerâmica segundo os conceitos de extrusão de material para fabrico aditivo.

A impressão 3D de argamassas e outros materiais líquidos é hoje em dia objeto de estudo no mundo do fabrico aditivo. A impressão de polímeros e plásticos é facilitada devido ao tempo de cura do material depois de aquecido, não causando tantos problemas a nível de saliências e colapsos. No caso da modelação por deposição em líquido viscoso (*Liquid Deposition Modeling* - LDM), como é o caso das pastas cerâmicas, existem problemas de secagem, geometria ou saliências quando o material é extrudido, que consequentemente podem levar a um mau acabamento final da peça [32].



Ainda assim, em parceria com Francesco Pacelli [33], a WASP produziu uma máquina capaz de realizar o processo acima descrito, sendo possível visualizar [34], com o seguinte resultado mostrado na Figura 13 e Figura 14.



Figura 13 - Impressão 3D de pasta cerâmica [35].

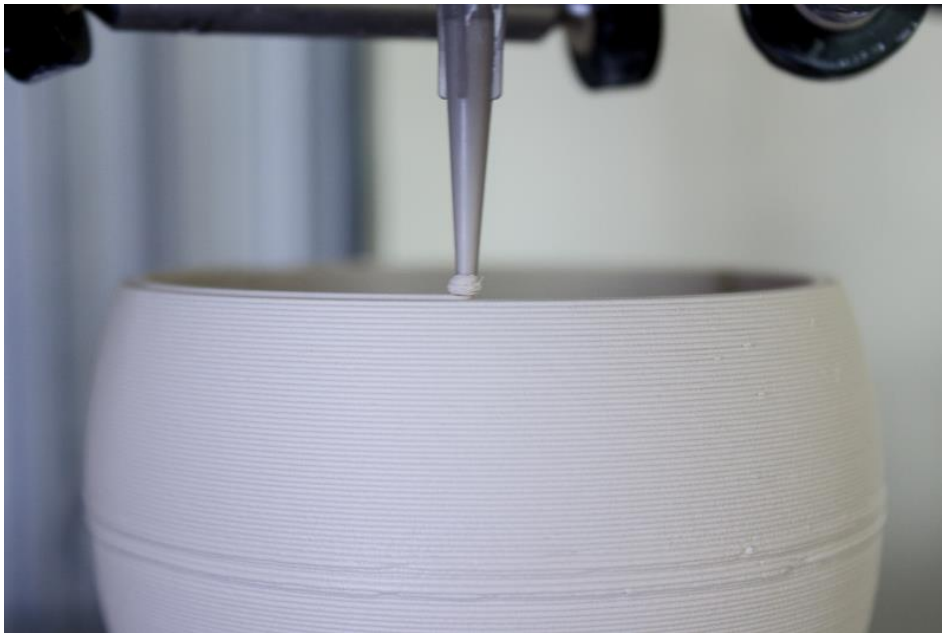


Figura 14 - Impressão 3D de pasta cerâmica [34].

A empresa DeltaBots [36] produziu 5 equipamentos de extrusão de pastas cerâmicas, sendo que a maior diferença entre mecanismos centra-se na capacidade do extrusor. A máquina de maior capacidade consegue criar peças com 660 x 457 x 558 mm de acordo com a orientação x-y-z. A Figura 15 mostra uma peça com cerca de 508mm de altura, criada por um dos equipamentos.





Figura 15 - Peça cerâmica produzida pela DeltaBots [36].

A Figura 16 mostra os modelos e propriedades das máquinas disponíveis para venda desta empresa.



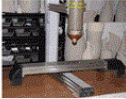


Feature Comparison Chart					
					
Feature	V2.0	V2.5	V2.9	V3.5	V4.0
Dimensions X-axis Y-axis, Z-axis	X-16 Y-14 Z-19	X-16 Y-14 Z-19	X-16 Y-14 Z-19	X-26 Y-18 Z-22	X-26 Y-18 Z-22
Extruder capacity	925 ml	2000 ml	2000 ml	2000 ml	5500ml
Touch Screen	no	yes	yes	yes	yes
ARM Cortex processor	yes	yes	yes	yes	yes
Motor Type	NEMA 23	NEMA 23	DC SERVO X-Y	DC SERVO	DC SERVO
Power supply 24 Volt 20A /110/220	no	no	no	yes	no
Power supply 70 Volt 10A /110/220	no	no	no	no	yes
3D Potter Bot Prices	\$3,199	\$3,590	\$ 4,590	\$5,990	\$7,700
ADDITIONAL OPTIONS					
5500 Linear actuator Ram					\$3590
925 Linear actuator Ram					\$759
Extra 925ml tubes					\$39
Extra polycarbonate 2.75 id x 23" tubes					\$45
Linear RAM hose and adaptor to connect any 3D printer					\$275
.375" x 15.5" Plexiglass. Bat					\$65
UV LED array (air-cooled 30 Watt)					\$789
PugMill adaptor for refilling Linear Ram tubes					\$285

Figura 16 - Tabela de propriedades das máquinas para venda da DeltaBots [36].

Ricky van Broekhoven e Olivier van Herpt [37] desenvolveram um sistema de extrusão de pastas cerâmicas cuja extrusão é influenciada pelo ritmo da vibração produzida por um sistema de som. A Figura 17 mostra algumas peças produzidas, em que se pode verificar o acabamento rendilhado das peças devido à vibração da mesa durante o processo.



Figura 17 – Peças produzidas pelo processo desenvolvido por Ricky van Broekhoven e Olivier van Herpt [37].

### 2.11.2 Areias

Em 2011, Markus Kayser construiu um equipamento com um funcionamento similar aos de sinterização seletiva por laser, mas com a particularidade de utilizar como feixe laser a canalização de raios solares num aglomerado de areia em vez dos típicos materiais como metais ou plásticos. Aproveitando a abundância de radiação solar e areia que se encontra no deserto, Markus criou uma taça (Figura 18 (a)) com o seu equipamento (*Solar-Sinter* (Figura 18 (b))) em pleno deserto do Sahara [38].

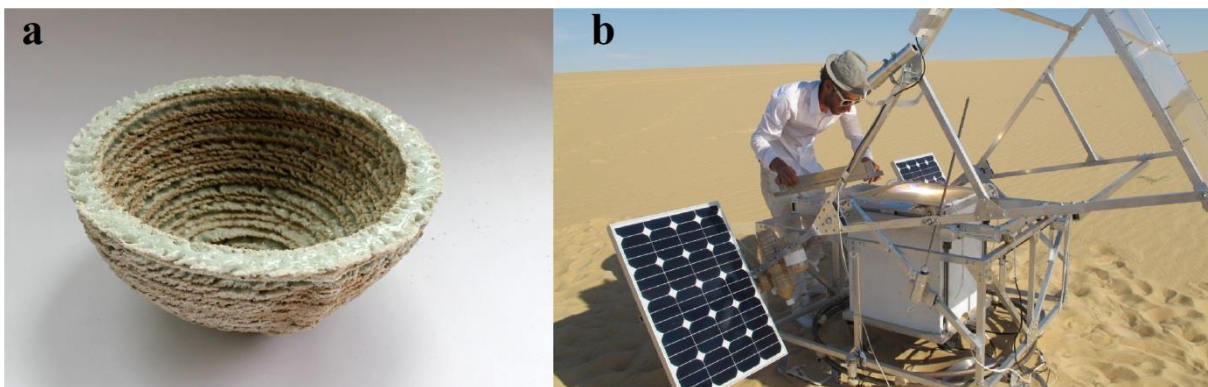


Figura 18 - Peça produzida (a) pela máquina *Solar-Sinter* (b) de Markus Kayser [38].



### 2.11.3 Produção de *Scaffolds*

Em 2015, Luís Freitas [39] realizou um estudo sobre *scaffolds* (estruturas tridimensionais porosas e biodegradáveis) à base de fosfatos de cálcio para regeneração óssea. Estas peças foram produzidas através de um processo de fabrico aditivo denominado *robocasting*, que consiste na deposição de camada a camada de uma pasta coloidal seguindo um modelo computadorizado, utilizando como material base o  $\beta$ -TCP ( $\beta$ -fosfato tricálcico). Os *scaffolds* obtidos podem ser vistos na Figura 19.

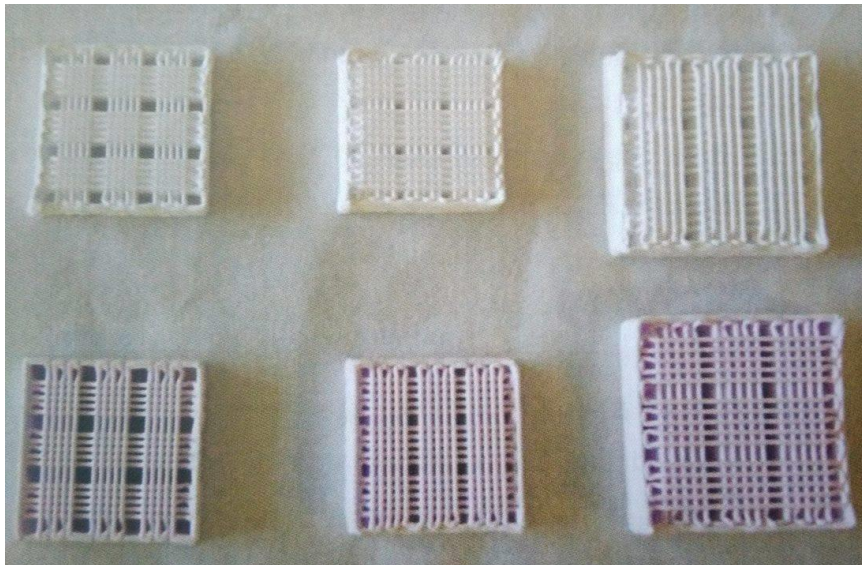


Figura 19 - *Scaffolds* à base de fosfatos de cálcio produzidos por processo *robocasting* [39].

Foi realizado um outro estudo sobre *scaffolds*, com sulfato de cálcio, ou seja, gesso [40]. Neste estudo, foi utilizada a impressora tridimensional Zprinter® 450. Foram produzidos vários *scaffolds* (exemplo da Figura 20) e estudados os acabamentos e propriedades mecânicas dos mesmos, tanto a nível de porosidade, precisão dimensional e resistência mecânica. Concluindo-se que a orientação da deposição das várias camadas influencia a resistência mecânica dos objetos em estudo.

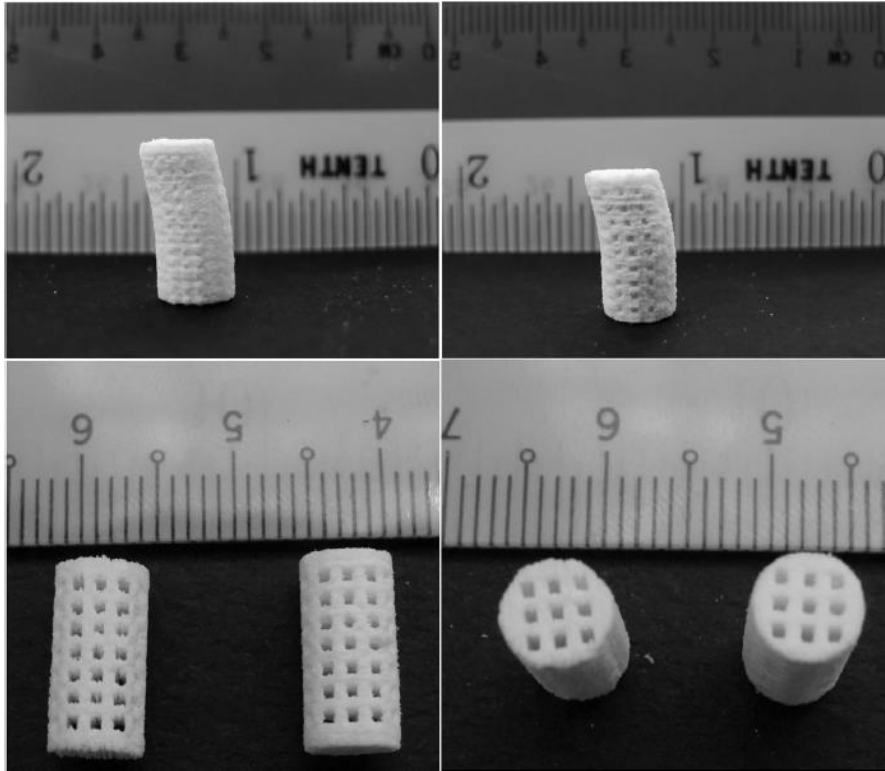


Figura 20 - *Scaffolds* à base de sulfato de cálcio [40].

#### 2.11.4 Extrusão de argamassas

No ramo das argamassas de cimento e de gesso, para fabrico aditivo, os estudos ainda são muito preliminares embora já seja uma realidade a extrusão de argamassas de cimento na área da construção civil.

Os primeiros ensaios feitos utilizando como base o cimento em fabrico aditivo foram realizados por Pegna [41], mas atualmente existem três tipos de processos de fabrico aditivo relacionados com a construção civil, que são de conhecimento público. A construção por contorno (*Contour Crafting*) [42], o D-Shape [43] e a impressão de argamassas de cimento (*Concrete Printing*) [44], são processos de produção de componentes de tamanho significativo com vista à aplicação na área da construção civil e arquitetura [45].

Estas três vertentes de extrusão de material por fabrico aditivo podem ser visualizadas na Figura 21.

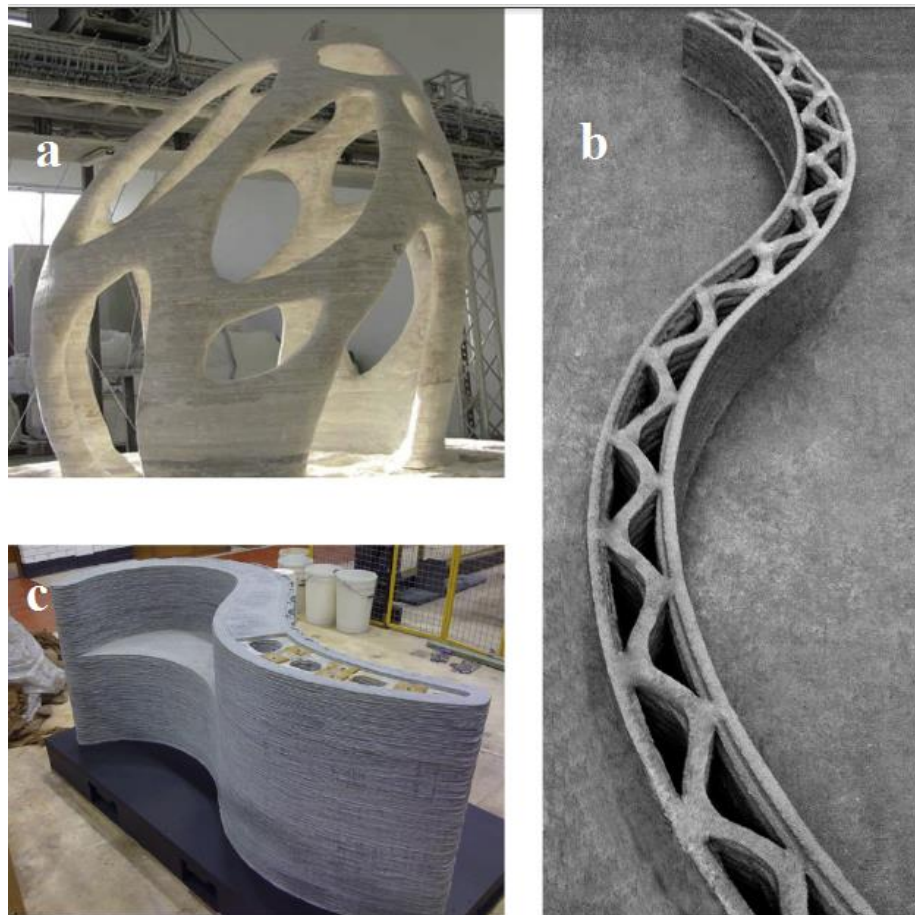


Figura 21 - Processo D-Shape (a), construção por contorno (b) e impressão de argamassa de cimento (c) [45].

No âmbito deste estudo, estes processos de extrusão aplicados a argamassas de cimento têm a sua relevância na medida em que também podem ser aplicados a argamassas de gesso, uma vez que têm como finalidade a produção de objetos de grande porte.

Tanto no processo de construção por contorno, como na impressão de argamassa, não é necessária a utilização de um ligante adicional à mistura, pois o material extrudido já é uma pasta húmida. Em ambos os casos, existe apenas um bico extrusor. Para argamassas de cimento, no processo de contorno, o diâmetro do bico extrusor é de cerca de 15 mm e a espessura de cada camada 13 mm, enquanto no processo de impressão, o bico extrusor pode ter um diâmetro entre 9 e 20 mm e a espessura de camada pode variar entre 6 e 25 mm. Existem vantagens e desvantagens em ambos os processos, no caso da construção por contorno, apesar de criar superfícies lisas, com bom acabamento, as ligações entre camadas tornam-se fracas para intervalos de enchimento de uma hora. Para a impressão de argamassas de cimento, apesar de boas resistências mecânicas e de um bom controlo do material desperdiçado, existem limitações a nível de tamanho da estrutura [45].

Nestes processos de extrusão de materiais pastosos é necessário ter em conta alguns fatores que irão influenciar a performance e a estabilidade do extrudido, como por exemplo [45]:

- Capacidade de ser bombeado (*pumpability*) – facilidade e fiabilidade com que o material percorre o sistema de alimentação;
- Capacidade de ser impresso (*printability*) – capacidade que o material tem de passar através do canal de deposição;
- Capacidade de moldação (*buildability*) – resistência do material ao ser depositado sob carga;
- Tempo de trabalho (*open time*) – período de tempo em que as propriedades acima se mantêm aceitáveis dentro das tolerâncias.

A resistência à flexão das amostras produzidas por estes processos não tem diferenças significativas em relação às amostras produzidas por processos convencionais, contudo a sua resistência depende da orientação do eixo de impressão [45].

Para o processo de impressão de argamassas de cimento, uma argamassa de gesso pode ser utilizada como material de suporte devido à facilidade de remoção depois de finalizada a peça e por ser 100% reciclável. Neste caso, é utilizado um retardante de presa para assegurar o tempo de trabalho necessário para que haja uma boa processabilidade do material. O material extrudido terá de ter uma boa capacidade de adesão à camada inferior e ser capaz de aguentar cargas que advenham das camadas posteriores. Além disso, a estrutura produzida terá de ter rigidez suficiente para suportar cargas posteriores ao processo [44].

O sistema de fornecimento de material para o processo descrito acima pode ser representado pelo esquema da Figura 22.

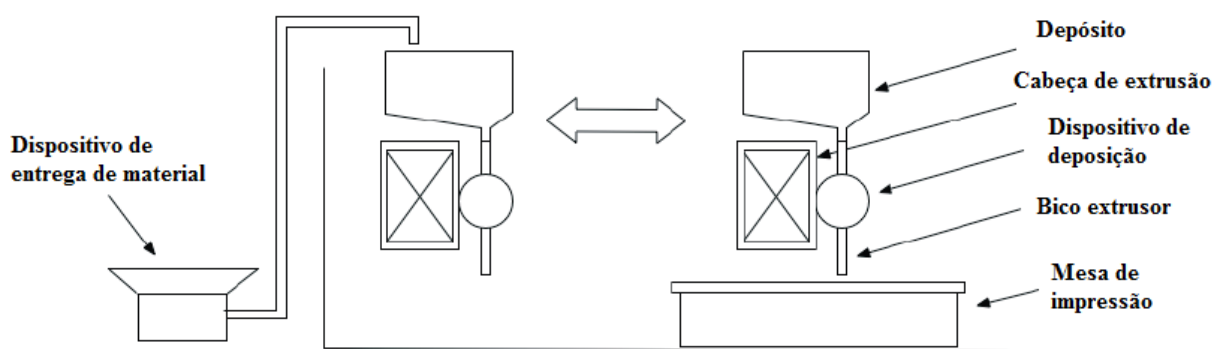


Figura 22 - Esquema do processo de impressão de argamassas de cimento (adaptado de [44]).

Foram realizados testes [45] com este processo para argamassas de gesso, para um cordão de deposição de 22 mm de largura e 15 mm de altura e como os resultados a nível de acabamento superficial não foram satisfatórios, realizou-se também testes para um cordão de 9 mm de largura e 6 mm de altura para uma mistura de gesso e uma de cimento. Os resultados são os mostrados na Figura 23.



Figura 23 - Impressão de gesso. Cordão com 22x15 mm à esquerda e 9x6 mm ao centro (argamassa de gesso) e à direita (argamassa de cimento) [45].

Apesar dos processos de extrusão de material contemplados acima, neste presente trabalho não foi feita nenhuma tentativa de extrusão de pastas de gesso. O problema principal prende-se com o facto do gesso aditivado com aceleradores ganhar presa muito rapidamente, correndo o risco da pasta ficar retida nas tubagens de alimentação, cabeça de extrusão ou bico de extrusão do equipamento a utilizar. Após a revisão bibliográfica para este trabalho, não foram encontrados estudos sobre processos de extrusão de pastas de gesso para fabrico aditivo.

## 2.12 ADITIVOS E PERCENTAGENS

Dentro da vasta gama de aditivos possíveis de adicionar às formulações de gesso, existe ainda a possível variação da quantidade de aditivo que se pode adicionar. Para ter alguma sensibilidade das quantidades de aditivos que se devem adicionar às formulações, neste trabalho teve-se em conta as sugestões apresentadas nas patentes encontradas.

Assim, as percentagens, em peso, do tipo de aditivo foram escolhidas segundo [20, 21]:

- Acelerador de presa: entre 0 a 25%;
- Retardador de presa: entre 0 a 8%;
- Ligante: entre 5 a 25%;
- Molhante: entre 0 a 5% sendo preferível entre 0 a 3%;
- Espessante: entre 0 a 20%;
- Antiespumante: entre 0 a 1%;
- Corantes: entre 0,01 a 1%;
- Antisedimentador: entre 0,01 a 5%;

## 2.13 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Uma das características de elevada importância nos vários tipos de moldes em gesso e em particular nas moldações de gesso é a resistência mecânica, que deve ser controlada com rigor. No momento do vazamento do metal líquido, a cavidade moldante fica sujeita a solicitações mecânicas, e caso não tenha resistência para suportar tais solicitações, pode ocorrer deformação da mesma. Estas solicitações são consequência de diversos fatores, tais como [3]:

- Pressão metalostática do metal;
- Pressão devida a fenómenos de expansão volumétrica verificados em algumas ligas metálicas durante a solidificação;
- Solicitações provocadas pelo próprio peso do metal;
- Impacto do metal com a parede da cavidade, durante o processo de vazamento;
- Choque térmico e solicitação térmica devido à existência de gradientes de temperatura.

Neste tipo de solicitações que se verificam nas moldações, o grau de deformação e distorção dependem essencialmente da rigidez e robustez do molde. Assim, a resistência mecânica dos materiais cerâmicos é geralmente caracterizada pela sua resistência à flexão. Um dos ensaios possíveis para avaliar esta propriedade é o teste de flexão em três pontos, como representado na figura seguinte [3]:

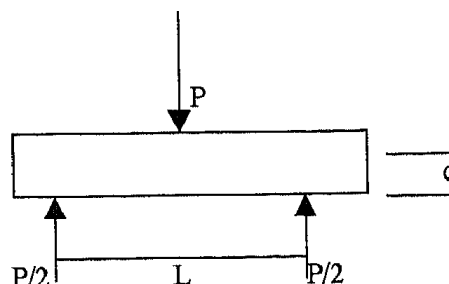


Figura 24 - Teste flexão em três pontos [3].

Onde a resistência à flexão pode ser calculada através da equação (2.3) [10]:

$$Mr = \frac{3 * P * L}{2 * B * H} \quad (2.3)$$

Em que:

- Mr é o módulo de rotura (N/mm<sup>2</sup>);
- P é a carga de rotura (N);
- L é a distância entre apoios (mm);
- B é a largura do provete (mm);
- H é a espessura do provete (mm).

## 2.14 MOLDAÇÕES EM GESSO

### 2.14.1 Enquadramento e tolerâncias

Na fundição, o objetivo é produzir peças com determinadas propriedades, tanto a nível mecânico como metalúrgico, e com a forma, dimensões, acabamento e tolerâncias definidas na fase de projeto. Caso a qualidade final das peças não corresponda ao pretendido inicialmente, é necessário recorrer a operações de acabamento ou tratamento térmico, podendo o acabamento superficial ser feito por arranque de aparas [3].

Os processos de fundição podem, de uma forma genérica, dividir-se em [46-48]:

1. Fundição em moldações de areia:
  - 1.1. Moldação em areia verde (húmida);
  - 1.2. Moldação em areia auto-secativa (areia de machos e outra);
  - 1.3. Moldação em carapaça;
  - 1.4. Moldação em areia aglomerada com cimento.
2. Fundição em moldações metálicas ou permanentes:
  - 2.1. Moldação em coquilha;
  - 2.2. Moldação para fundição injetada;
  - 2.3. Moldação para centrifugação.
3. Fundição em moldações em gesso.
4. Fundição em moldações em carapaça cerâmica, por cera perdida.
5. Fundição em moldações-bloco, em materiais cerâmicos
6. Fundição em moldações por processos especiais (em grafite, em materiais cerâmicos, etc.).

Sendo o modelo um corpo com a forma geométrica da peça metálica a obter por moldagem, ou seja por encalque e compactação de um material refratário sob esse mesmo modelo, vai originar uma cavidade onde será vazado o metal, este modelo deve ter em conta algumas considerações como o sobredimensionamento e a extração do molde necessitar de certos ângulos de saída dependendo da geometria desejada. A moldação é então constituída, de uma maneira geral, por areia, metal, gesso ou materiais cerâmicos e possui no interior o molde, que origina a cavidade onde será vazado o metal fundido [3, 46], como esquematicamente representado na Figura 25.



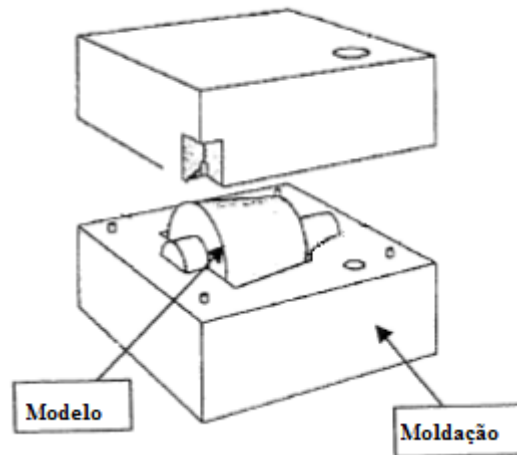


Figura 25 - Esquema de uma caixa de moldação [3].

A madeira foi o material mais utilizado para os modelos, tendo sido atualmente substituída pelas resinas, embora também possam ser realizados em metal, cera ou em plásticos. Os modelos em madeira têm a vantagem de serem os mais baratos e fáceis de produzir, contudo são susceptíveis à humidade e a maior desgaste. Os modelos em metal, quando comparados aos em madeira tornam-se mais dispendiosos mas têm uma maior resistência mecânica, maior resistência ao desgaste, são dimensionalmente estáveis na presença de humidade e permitem uma grande precisão dimensional. Por outro lado, os modelos em plástico têm um ciclo de vida mais longo comparado com os em madeira, mas são também mais caros [3, 46].

Assim, o tipo de modelo a utilizar para a produção de determinada peça vai depender [46]:

- Do número de fundidos a produzir;
- Do processo de fundição a utilizar;
- Do desenho/complexidade da peça metálica a obter;
- Das tolerâncias dimensionais requeridas.

Como em todos os processos tecnológicos, o processo de fundição tem as suas vantagens e desvantagens. Assim, na escolha do processo de fundição podem considerar-se relevantes os seguintes fatores [3]:

- Quantidade de peças a fundir;
- Desenho do fundido;
- Tolerâncias exigidas;
- Complexidade;
- Especificação do metal;
- Acabamento superficial requerido;
- Custos de equipamentos e materiais;
- Limites financeiros no que concerne aos custos;
- Especificações de entrega.

São agora apresentadas algumas vantagens da utilização das moldações em gesso [49]:

- Excelente capacidade de enchimento de secções finas e intrincadas, devido à natureza isolante dos materiais presentes nos gessos usados para a produção de moldações;
- Fundidos finais com tensões internas muito reduzidas, devido à velocidade de solidificação muito reduzida;

- Elevada capacidade de reprodução de detalhes dos modelos nos fundidos finais;
- Fundidos com um acabamento superficial excelente, não necessitando muitas vezes de operações posteriores de maquinagem ou acabamento;
- Cavidades internas e entalhes de todas as formas podem ser reproduzidos com restrições mínimas, bem como arestas vivas ou raios de curvatura de maior dimensão.

Como em todos os processos, existem desvantagens associadas tais como a lentidão dos procedimentos utilizados para a obtenção das moldações e consequente necessidade de multiplicação do número de modelos e equipamento de processamento com vista ao cumprimento de prazos de entrega. A baixa permeabilidade leva à necessidade de vazamentos sob pressão ou vácuo, ou utilizar procedimentos especiais para aumentar a permeabilidade ou a exigência de um rigoroso controlo de todo o processo para garantir uma boa reprodutividade. Para grandes séries de produção, este processo pode tornar-se mais dispendioso devido ao longo tempo de processamento das moldações e ao não reaproveitamento das mesmas [3].

Nos processos de fundição em moldações em gesso existem alguns tipos de ligas que podem ser utilizadas, como as ligas de alumínio, cobre, magnésio ou zinco, sendo as duas primeiras as mais utilizadas. Este processo apenas pode ser utilizado em ligas não ferrosas com ponto de fusão baixo, como as citadas anteriormente, uma vez que a temperatura máxima de trabalho do gesso é de 1200 °C. Acima desta temperatura, começam a ocorrer problemas nas moldações associados às altas temperaturas, que levam à fusão da mesma. Além da desvantagem a temperaturas elevadas, a reação entre o sulfato contido no gesso com o ferro impossibilita a utilização de ligas de metais ferrosos em moldações em gesso [50, 51].

A Tabela 4 apresenta um resumo dos critérios gerais para a seleção do processo de fundição mais indicado para a fundição de peças em alumínio [3].

Tabela 4 - Características dos principais métodos de fundição de ligas de alumínio [3]<sup>1</sup>.

Características dos fundidos	Processos de fundição					
	Areia	Molde permanente	Fundição injectada	Shell moulding	Moldação em gesso	Investment casting
Peso dos fundidos	Desde algumas gramas até 2 toneladas	Desde algumas gramas até <20 kg	Desde algumas gramas até <35 kg	< 10 kg	Desde algumas gramas até <20 kg	Desde algumas gramas até <35 kg
min. Espessura das peças (mm) máx.	3 – 4 —	3 – 4 50	1 – 2 < 50	≤ 4	2	0.8 – 1.2  12 ou maior em certos casos
Diâmetro mínimo de furos obtidos por machos (mm)	7	9	3	5	7	0.6 – 1
Tolerância média (mm)	±2 em 250	±4 em 25 adicionar 0.05 por cada 25 mm adicionais	±0.05 em 25	±0.15 em 25	±0.15 em 25	±0.15 em 25 (±0.05 em 25 é possível)
Ao longo da linha de apartação	±2 em 250	adicionar 0.15 – 0.3 aos valores acima	adicionar 0.08 – 0.15 aos valores acima	adicionar 0.15 – 0.4 aos valores acima	adicionar 0.25 aos valores acima	—
Acabamento superficial	0	2	4	2	4	4
Tipo de equipamento e ferramentas	Madeira, plástico, modelos em metal, caixa de machos	Molde metálico	Molde metálico	Modelos em metal	Modelos em plástico ou em metal	Moldações metálicas para a produção dos moldes em cera
Taxas de produção	2	3	4	2	0	0
Custo do equipamento	4	1	0	2	2	2
Tempo de produção de protótipos	4	1	1	2	2	2
Pressão de aperto	2	4	3	2	1	1
Razão metal vazado/peso das peças fundidas	0	2	4	2	1	1
Contração após vazamento	2	1	1	2	4	4

A precisão superficial e várias tolerâncias dimensionais atingíveis pelos fundidos vazados em moldações de gesso aproximam-se bastante das exibidas pelos obtidos por *Investment Casting* ou por fundição injectada [49].

<sup>1</sup> As classificações atribuídas são numa escala de 0 a 4, sendo 4 a melhor.

Seguem-se alguns valores de referência de âmbito dimensional típicos deste processo [10]:

- Tolerâncias lineares:
  - $\pm 0,005 \text{ mm/mm}$  ( $0 \leq L \leq 150 \text{ mm}$ )
  - $\pm 0,003 \text{ mm/mm}$  ( $L \geq 150 \text{ mm}$ )
  - Tolerância máxima:  $\pm 0,04 \text{ mm/mm}$
- Ângulos de saída requeridos:
  - Situação normal:  $0,02^\circ/\text{mm} \leq \alpha \leq 0,079^\circ/\text{mm}$
  - Situação especial:  $0^\circ/\text{mm} \leq \alpha \leq 0,01^\circ/\text{mm}$
  - Ângulos de saída nulos são possíveis usando modelos em silicone.
- Cavidades e entalhes:
  - Diâmetro mínimo: 6 mm
- Ângulos:
  - Tolerância máxima:  $0^\circ \leq \alpha \leq 6^\circ$
- Perpendicularidade:
  - Situação normal: 0,008 mm/mm
  - Situação especial: 0,005 mm/mm
- Espessura de parede:
  - Situação normal:  $\pm 0,38 \text{ mm}$
  - Situação especial:  $\pm 0,25 \text{ mm}$

A nível de custos de produção, o processo de vazamento em moldações de gesso também é bastante competitivo comparando com os restantes. Tal deve-se fundamentalmente ao facto de [10]:

- As placas-molde referentes a peças diferentes poderem usar as mesmas caixas de moldação entre si, partilhando assim os custos de execução;
- Os modelos não apresentarem grande desgaste em serviço, permitindo a produção de grandes séries de peças;
- A solidificação lenta das peças reduzir a concentração de tensões, promovendo uma dureza uniforme e a ausência de empenos.

Neste processo, os custos de ferramentas são geralmente superiores aos do vazamento em areia, idênticos aos do *Investment Casting*, e inferiores aos da fundição injetada [49].

### 2.14.2 Descrição do processo

Nos processos convencionais, o objetivo é criar uma pasta, designada de barbotina, misturando água à formulação de gesso que posteriormente será vazada em cima de um modelo permanente, colocado no interior de uma caixa. Como a barbotina, após a sua preparação começa a ganhar presa, o molde e a caixa devem estar previamente preparados. De um modo geral, o tempo de presa ronda os 15 minutos, dependendo da mistura. A barbotina deve ser vazada a uma velocidade constante em cima do modelo, por forma a deslizar suavemente por toda a superfície [3, 46].

Após presa e desmoldação, a moldação deve ser seca em estufas ou fornos a uma temperatura superior a  $160^\circ\text{C}$ , podendo variar entre  $175$  e  $870^\circ\text{C}$  durante um ciclo de 45 minutos a 72 horas. Para assegurar uma completa remoção da água do molde, o seu interior deve estar a uma temperatura mínima de  $105^\circ\text{C}$  [46].

O processo de secagem deve ser iniciado imediatamente após a desmoldação do modelo, pois as moldações que secarem parcialmente à temperatura ambiente têm maior probabilidade de fissurar, em comparação com as moldações que são secas imediatamente após a desmoldação. Se os moldes permanecerem armazenados à temperatura ambiente, devem ser tapados com um pano humedecido ou armazenados numa sala com ambiente controlado [46].

A sequência de preparação dos moldes pode ser resumida aos seguintes passos [46]:

- Preparação dos modelos e caixas;
- Mistura dos ingredientes;
- Adicionar os ingredientes com a água;
- Deixar embeber durante 2 a 4 minutos;
- Misturar durante 2 a 5 minutos;
- Vazar a barbotina no molde;
- Deixar ganhar presa;
- Desmoldar;
- Secagem;
- Montagem dos componentes.

Para as moldações destinadas a fundição de metais, após a montagem dos componentes, estas devem ser pré-aquecidas, cujas temperaturas variam consoante a liga em utilização, antes de o metal ser vazado. Este pré-aquecimento pode ajudar a minimizar defeitos nas moldações provocados pelo choque térmico e uma melhor reprodução de detalhes no fundido [46].



### 3 TRABALHO EXPERIMENTAL

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma família de pastas de gesso para utilização em fabrico aditivo. Estas pastas devem ter uma resistência mecânica superior e um tempo de presa mais reduzido do que as das pastas de gesso sem quaisquer aditivos. Desta forma, foram estudados, seleccionados e adquiridos vários aditivos para juntar às formulações de gesso para posteriormente passar à análise das propriedades mecânicas. Inicialmente foram feitas formulações de gesso sem qualquer tipo de aditivo para que se pudesse retirar valores de resistência à flexão, tempos de presa e de secagem, que posteriormente foram comparados aos obtidos pelas formulações com aditivos. É importante frisar que durante toda a parte experimental foi utilizada água destilada.

#### 3.1 PRODUTOS SELECIONADOS E ADQUIRIDOS

Após uma pesquisa sobre quais os aditivos que melhoram as propriedades mecânicas das formulações de gesso ou que melhor reduzem o tempo de presa, foram seleccionados os apresentados na Tabela 5 os aditivos adquiridos e respectivos fornecedores.

Tabela 5- Produtos adquiridos e fornecedores.

Tipo de produto	Designação	Fórmula química	Nome comercial	Fornecedor	Cidade, País
Acelerador	Sulfato de potássio	$K_2SO_4$	-	VWR International - Material de Laboratório, Lda	Carnaxide, Portugal
Acelerador	Sulfato de zinco heptahidratado	$Zn_2SO_4 \cdot 7H_2O$	-	VWR International - Material de Laboratório, Lda	Carnaxide, Portugal
Acelerador	Sulfato de alumínio	$Al_2(SO_4)_3$	-	SPD - Sociedade Portuense de Drogas, S.A.	Gondomar, Portugal
Acelerador	Sulfato de sódio	$Na_2SO_4$	-	SPD - Sociedade Portuense de Drogas, S.A.	Gondomar, Portugal
Acelerador	Cloreto de cálcio	$CaCl_2$	-	SPD - Sociedade Portuense de Drogas, S.A.	Gondomar, Portugal
Acelerador	Cloreto de cálcio Anhidro	$CaCl_2$	-	VWR International - Material de Laboratório, Lda	Carnaxide, Portugal

## Desenvolvimento de formulações de pastas de gesso para fabrico aditivo

Acelerador	Nitrato de cálcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	VWR International - Material de Laboratório, Lda	Carnaxide, Portugal
Acelerador	Carbonato de cálcio E-B	-	-	Carban	Leiria, Portugal
Acelerador	Polietileno glicol	-	Polietilenoglicol 400	VWR International - Material de Laboratório, Lda	Carnaxide, Portugal
Acelerador	Álcool Polivinílico	-	PVA	INEGI	Porto, Portugal
Retardador	Ácido cítrico	-	-	SPD - Sociedade Portuense de Drogas, S.A.	Gondomar, Portugal
Retardador	Ácido tartárico	-	-	SPD - Sociedade Portuense de Drogas, S.A.	Gondomar, Portugal
Ligante	Homopolímero de Acetato de Vinilo	-	Polidisp DV	Resiquímica, S.A.	Porto, Portugal
Ligante	Copolímero Estireno-Acrílico	-	Polidisp 6660	Resiquímica, S.A.	Porto, Portugal
Ligante	Copolímero Acrílicos	-	Polidisp 7778	Resiquímica, S.A.	Porto, Portugal
Ligante	Copolímero Veova-Acrílico	-	Polidisp 9957	Resiquímica, S.A.	Porto, Portugal
Ligante	Copolímero de Acetato de Vinilo - Veova	-	Polidisp 7252	Resiquímica, S.A.	Porto, Portugal
Espessante	Metilcelulose	-	Methocel® A4C	VWR International - Material de Laboratório, Lda	Carnaxide, Portugal
Espessante	Hydroxyethyl methyl cellulose	-	Walocel MKX 70000 PP 40	DOW wolff cellulotics	Bomlitz, Alemanha
Molhante	Propileno Glicol	-	-	aMRESCO	-
Molhante	Propileno Glicol	-	-	SPD - Sociedade Portuense de Drogas, S.A.	Gondomar, Portugal
Gesso	Gesso $\beta$ -hemihidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	GESO CERÂMICO EXTRA	SIVAL	Leiria, Portugal
Gesso	Gesso $\alpha$ -hemihidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	PRIMOPOR	SIVAL	Leiria, Portugal



### 3.2 PROPRIEDADES DOS PRODUTOS SELECIONADOS:

#### 3.2.1 Gesso

Foram adquiridos dois tipos de gesso, gesso  $\alpha$  e gesso  $\beta$ , uma vez que o gesso utilizado em moldações de gesso (gesso do tipo  $\beta$ ) não tem resistência mecânica suficiente para ser possível a sua maquinação. O gesso  $\alpha$ , com maior resistência mecânica foi adquirido para ser adicionado ao gesso  $\beta$ , e assim tentar encontrar uma formulação que possa combinar as propriedades de capacidade de moldação e tempos de presa do gesso  $\beta$  e a resistência mecânica do gesso  $\alpha$ .

A Tabela 6 resume as propriedades indicadas nas fichas técnicas dos gessos adquiridos para a criação das formulações em estudo.

Os parâmetros em falta são devidos à falta de informação ou informação não esclarecedora das fichas técnicas.

Tabela 6- Propriedades dos gessos adquiridos (Ficha técnica SIVAL).

Produto	Gesso PRIMOPOR (SIVAL)	Gesso CERÂMICO EXTRA (SIVAL)
Estado	Sólido (pó)	Sólido (pó)
Cor	Branco, bege claro	Branco
pH em solução aquosa a 20 °C	6,0 - 8,0	6,0 - 7,0
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,75	-
Densidade aparente do produto em pó (g/cm <sup>3</sup> )	-	0,6 - 0,7
Tempo início de presa (min.)	21 ± 2	12 ± 3
Tempo fim de presa (min.)	-	28 ± 5
Resistência à flexão (MPa)	-	≈ 4,8
Resistência à compressão (MPa)	125 - 135	-
Expansão linear (%)	< 0,19	máx. 0,20
Relação Gesso/Água (kg/dm <sup>3</sup> )	2,70 - 2,90	1,25 - 1,40
Resíduo peneiro 300 µm (%)	-	≤ 0,008
Resíduo peneiro 150 µm (%)	-	≤ 0,13
Resíduo peneiro 45 µm (%)	-	≤ 2,3

#### 3.2.2 Aceleradores e retardadores

A Tabela 7 resume algumas das propriedades dos aceleradores e retardadores de presa adquiridos, sendo que para alguns a informação não se encontrava disponível.

Embora no trabalho experimental nem todos os aditivos tenham sido utilizados, como é o caso do ácido tartárico, este poderá vir a ser utilizado em trabalhos futuros.

Tabela 7- Propriedades dos aceleradores e retardadores adquiridos.

Produto	Fórmula química	Massa molecular	Estado físico	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidade em água (g/100g)
Sulfato de potássio	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174,26	Cristais brancos	1069	2,66	12
Sulfato de zinco heptahidratado	Zn <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	287,578	Cristais transparentes	100 decompõe-se	1,97	57,725
Sulfato de alumínio	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	342,151	Cristais brancos	1040	2,67	38,5
Sulfato de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,043	Cristais brancos ou pó	884	2,7	28,1
Cloreto de cálcio saco (pó)	CaCl <sub>2</sub>	110,984	Cristais brancos ou pó	775	2,15	81,3
Cloreto de cálcio Anhidro frasco (líquido)	CaCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
Nitrato de cálcio tetrahidratado	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	236,149	Cristais brancos	≈ 40 decompõe-se	1,82	144
Carbonato de cálcio E-B	CaCO <sub>3</sub>	100,087	Cristais brancos ou pó	Decompõe-se 700-900	2,71	81,3
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192,124	-	153	1,665	-
Ácido tartárico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	150,087	-	≈ 170	≈ 1,70	-

### 3.2.3 Ligantes

Na Tabela 8 encontram-se algumas das propriedades pertinentes para este trabalho, fornecidas pelas fichas técnicas dos ligantes adquiridos.

Tabela 8- Propriedades dos ligantes adquiridos.

Produto	Outras aplicações	Estado físico (mistura)	Cor (mistura)	Teor em sólidos (ISO 3251) (%)	Viscosidade a 23 °C (ISO 2555) (mPa.s)	pH 20°C (ISO 976)	Tamanho médio Partícula (µm)	Densidade relativa (mistura) a 20 °C (DIN 53217) (g/cm <sup>3</sup> )
Polidisp 7252	Tintas e vernizes	Dispersão aquosa	Branco	50-52	90	6	0,22	1,05
Polidisp 7778	Tintas e vernizes	Dispersão aquosa	Branco	45-47	130	8,2	0,12	1,04
Polidisp 6660	Adesivos. Tintas e vernizes	Dispersão aquosa	Branco	49-51	175	8,2	0,16	1,03

Polidisp DV	Adesivos. Têxtil	Dispersão aquosa	Branco	49-51	75	4,5	0,2	1,18
Polidisp 9957	Tintas e vernizes	Dispersão aquosa	Branco	47-49	220	8,5	0,12	1,05

### 3.2.4 Outros

Para além dos produtos adquiridos, foram também utilizadas as seguintes ferramentas de trabalho:

- Misturadora Kenwood KM001 (Figura 26)
- Termopar tipo K, RS Pro modelo 206-3738 (Figura 27)
- Balança digital com precisão até centésimas de grama (Figura 27)
- Recipientes e outras ferramentas para transporte dos produtos



Figura 26- Misturador utilizado.

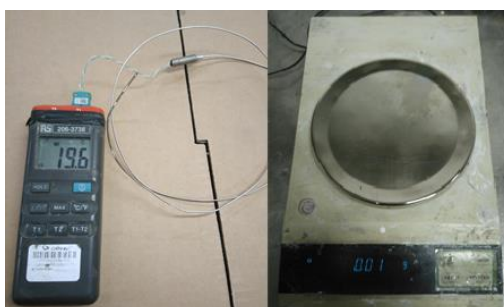


Figura 27- Termopar e balança.

Primeiramente, e a título de teste, foram feitas algumas misturas apenas para verificar se o procedimento teórico descrito na secção 2.14.2 era o indicado para este trabalho, a nível de tempo de submersão para humedecimento (embeber) e a misturar.

### 3.3 ENSAIOS INICIAIS

Sendo a hidratação do hemihidratado uma reação exotérmica em que a temperatura máxima culmina com o fim do tempo de presa da pasta, foram realizados ensaios de modo a retirar a evolução da temperatura ao longo da hidratação do hemihidratado.

Para tal, foi utilizado um termopar, um misturador, um cronómetro e um molde em silicone, apenas para se ter um recipiente onde vaziar a barbotina e retirar valores de temperatura e tempo de presa. Utilizou-se também um pequeno molde em silicone (VTX 950, SLM-Solutions GmbH), indicado na Figura 28, para analisar qualitativamente o estado das amostras depois da desmoldação, podendo assim, excluir possíveis formulações que à partida não se enquadrariam nos objetivos de trabalho. A Figura 29 mostra os moldes após vazamento da barbotina, preparada segundo o processo descrito na secção 2.14.2 com uma formulação de gesso  $\beta$  e 60% de água e a colocação do termopar no interior do provete.

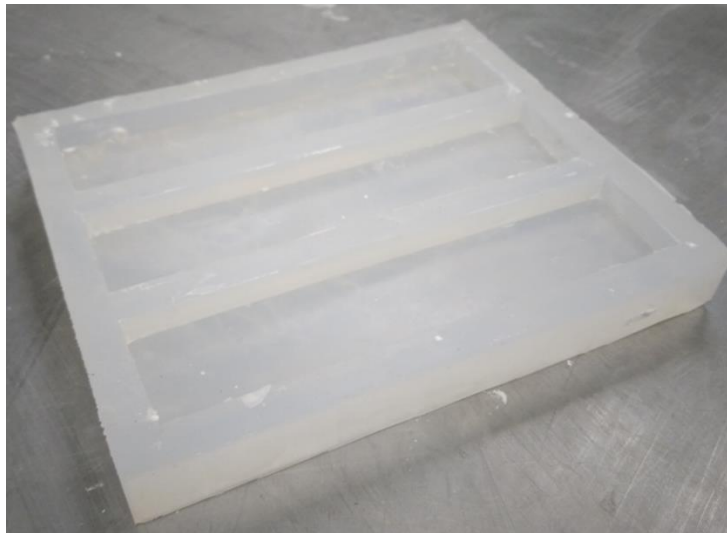


Figura 28- Molde para provetes preliminares.

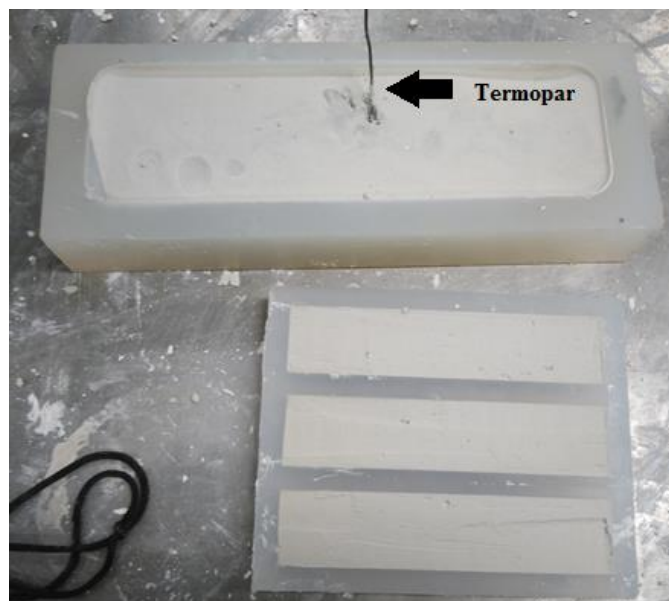


Figura 29- Moldes para ensaios preliminares após vazamento da barbotina.

Durante o tempo de secagem, também foi retirado o tempo que demoraria até que ao pressionar a barbotina, com o dedo, não deixasse a marca da impressão digital. A Figura 30 é exemplificativa deste processo, podendo verificar-se que aos 14 minutos já não se observa a marca deixada pela impressão digital. A Figura 31 mostra alguns provetes após desmoldação.

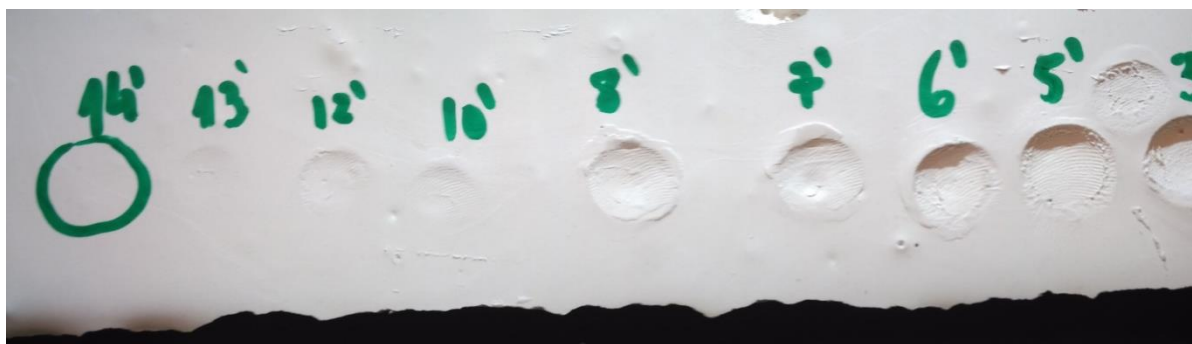


Figura 30- Verificação de impressão digital no gesso.

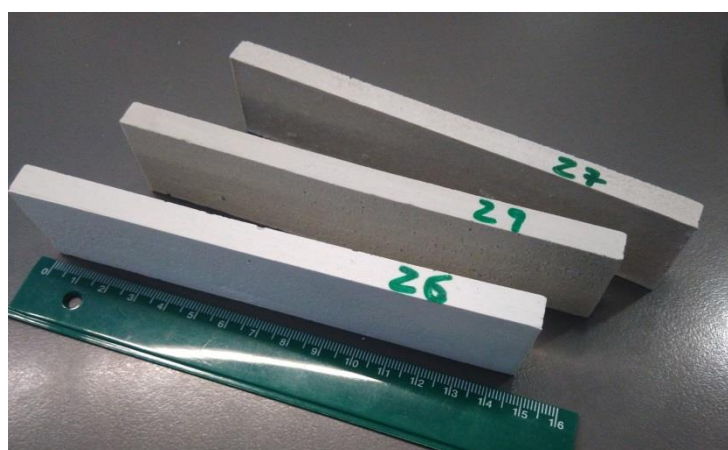


Figura 31- Provetes iniciais após desmoldação.

Estes ensaios iniciais tiveram também o intuito de ganhar algum contacto com o processo de preparação da barbotina, mistura, vazamento e desmoldação dos provetes.

Foi realizado também um ensaio, com picnómetro para obter a densidade real dos dois tipos de gesso (Figura 32). Os resultados obtidos, mostrados na Tabela 9, são relativos à média aritmética dos valores obtidos em 3 ensaios realizados para cada tipo de gesso.

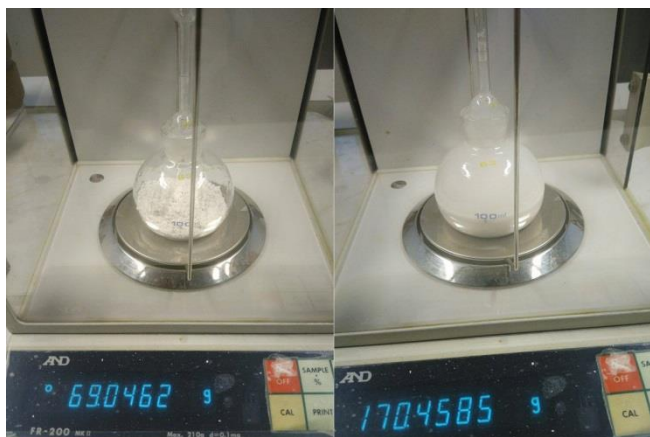


Figura 32 - Ensaio de densidade.

Tabela 9 - Resultados ensaio de densidade para gesso adquirido à SIVAL.

Produto	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )
Gesso CERÂMICO EXTRA (SIVAL)	2,629
Gesso PRIMOPOR (SIVAL)	2,677

### 3.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE VARIAÇÕES DE TEMPERATURA

Os resultados mostrados vão ser divididos em 3 secções. A primeira parte para as formulações sem aditivos, a segunda com aceleradores e a terceira com aceleradores e ligante.

#### 3.4.1 Formulações de gesso sem aditivos

Para as formulações iniciais, em que os constituintes das formulações eram apenas gesso  $\alpha$  ou  $\beta$  e água, apenas foi retirada a temperatura máxima que a mistura atingiu e ao fim de quanto tempo. Posteriormente, o ensaio foi realizado novamente e desta vez, ao perceber que as temperaturas máximas alcançadas eram entre os 40 e os 50 °C, foram escolhidos os valores intermédios de 30 °C, os 36 °C, os 40 °C, a temperatura máxima e de seguida o tempo que levou a que a temperatura voltasse a descer até aos 36 °C e 30 °C de modo a poder construir um gráfico da evolução da temperatura ao longo do tempo.

Para as primeiras formulações, apenas com gesso  $\alpha$  e  $\beta$  hemihidratado, ou a combinação dos dois, obtiveram-se os resultados mostrados na Tabela 10.

A percentagem de água recomendada, pelas fichas técnicas, é entre 34 e 37% para o gesso  $\alpha$  e entre 71 a 80% para o gesso  $\beta$ . Foram feitas formulações para determinar qual a percentagem de água ideal para cada tipo de gesso.

Tabela 10 - Resultados misturas iniciais, com formulações sem quaisquer aditivos, para obtenção de temperatura e tempo de fim de presa.

Mistura	% H <sub>2</sub> O	Temp. H <sub>2</sub> O (°C)	Tempo embeber (seg.)	Tempo misturar (seg.)	Temp. máxima (°C)	Tempo fim presa (min.)	Tempo impressão digital (min.)
$\alpha$	30	20	90	180	44,4	45	
$\alpha$	40	20	90	180	44	45	23
50% $\alpha$ + 50% $\beta$	40	20	90	180	44,6	31	13
$\beta$	55	20	90	180	43,7	24	
$\beta$	60	20	90	180	44	29	12
$\beta$	60	40	90	180	50,7	29	
$\beta$	60	55	90	180	53,1	28	

Verifica-se então, segundo a Tabela 10, que mesmo para a formulação com o tempo de presa mais reduzido, cerca de 24 minutos, é um tempo que incompatibiliza a sua aplicação num processo de impressão 3D, sendo necessário uma redução deste valor.

Apesar da variação de percentagem de água utilizada nas formulações de apenas gesso  $\alpha$ , o tempo de fim de presa não se alterou significativamente, o que levou a escolher percentagem de água superior, cerca de 40%, pois futuramente traria maior facilidade durante o processo de mistura, pois a redução de água na formulação dificultaria este processo, uma vez que se torna propícia à criação de grumos na barbotina.

Para os ensaios com gesso  $\beta$ -hemihidratado, foram ainda feitas formulações em que se alterou a temperatura da água, cujos resultados não se alteraram no que diz respeito à redução do tempo de presa. Embora a temperatura máxima tenha subido, o tempo de fim de presa manteve-se, o que levou à escolha de temperaturas de água igual à temperatura ambiente da sala, ou seja,  $21 \pm 2$  °C. Apesar do tempo de fim de presa da formulação com 60% de água ser maior do que para a formulação com 55%, foi definida a percentagem de 60% de água para formulações de gesso  $\beta$ , de modo a ter maior tolerância durante o processo de mistura da pasta.

### 3.4.2 Formulações de gesso com aceleradores

A introdução de aceleradores na formulação, sabendo à partida, que o tempo de presa iria reduzir significativamente, levou a que se tivesse de alterar o tempo que a mistura estaria a embeber e a misturar, pois para os tempos utilizados para formulações de apenas gesso  $\alpha$  ou gesso  $\beta$  a mistura ganhou presa muito rapidamente e endureceu na taça ainda antes de findar o tempo de mistura, como se pode ver na Figura 33. A velocidade da reação aumentou tal forma que foi necessário reduzir o tempo a embeber e a misturar para 15 ou 30 segundos cada, de modo a se obter uma pasta possível de ser vazada no molde sem que ganhasse presa ainda dentro da taça de mistura.





Figura 33 - Solidificação na taça de uma formulação de gesso  $\alpha$  + 3% sulfato de potássio para tempo a embeber e de mistura elevados.

Definidos os novos valores de tempo de embeber e de misturar para as novas formulações, agora com adição de 3% em peso do acelerador  $K_2SO_4$  e  $Na_2SO_4$ , obtiveram-se os resultados mostrados na Tabela 11.

Tabela 11- Resultados das formulações com adição de um acelerador para obtenção de temperatura e tempo de fim de presa.

Mistura	% $H_2O$	Tempo embeber (seg.)	Tempo misturar (seg.)	Temperatura máxima ( $^{\circ}C$ )	Tempo fim presa (min.)	Tempo impressão digital (min.)
$\alpha$ + 3% $K_2SO_4$	40	15	15	42,6	25	9
50% $\alpha$ + 50% $\beta$ + 3% $K_2SO_4$	40	15	15	50,1	13	3
$\beta$ + 3% $K_2SO_4$	60	15	15	53,2	8	2
$\alpha$ + 3% $Na_2SO_4$	40	30	30	43,1	26	10
$\beta$ + 3% $Na_2SO_4$	60	30	30	46,4	9	9
50% $\alpha$ + 50% $\beta$ + 3% $Na_2SO_4$	40	30	30	45,1	15	10

Como esperado, o tempo de fim de presa diminuiu significativamente ocorrendo assim uma redução de cerca de 45% para as formulações de gesso  $\alpha$  e cerca de 41% para formulações de gesso  $\beta$  quando adicionado 3% em peso de acelerador.

O valor mais relevante prende-se com a redução de aproximadamente 73% em relação ao tempo de impressão digital quando comparado o valor da formulação “ $\beta$  + 3%  $K_2SO_4$ ” com a formulação “ $\beta$ ” com 60% de água, da Tabela 10.



Foram testadas formulações com maior percentagem de acelerador, mas devido às condições de trabalho, ou seja, a capacidade de velocidade do operador em conseguir fazer a mistura da barbotina na máquina misturadora e proceder ao vazamento para o molde, a pasta ganhou presa muito rapidamente e aderência à taça da misturadora, impossibilitando o vazamento.

O aumento excessivo da percentagem de acelerador na formulação leva a que se crie uma pasta no meio da taça e não se obter uma mistura completa do pó com a água, tal como representado na Figura 33.

A adição de percentagens menores que 3% de acelerador também foram testadas, mas os resultados obtidos não foram satisfatórios, uma vez que, apesar da redução do tempo de presa, este ainda seria relativamente elevado.

Foram ainda realizados 3 ensaios de formulações de gesso com 2 aceleradores de presa em simultâneo,  $K_2SO_4$  e Polietileno glicol. Tal como ocorreu quando se adiciona uma percentagem mais elevada de acelerador, a formulação ganha presa muito rapidamente para que se consiga executar o vazamento da pasta. Ainda assim, para uma formulação de gesso  $\beta$  com sulfato de potássio e polietileno glicol, apesar de não se conseguir o vazamento da barbotina no molde, esta foi retirada manualmente da taça e colocada no molde, obtendo os resultados mostrados na Tabela 12.

Tabela 12- Resultados da formulação de gesso  $\beta$  com adição de dois aceleradores para obtenção de temperatura e tempo de fim de presa.

Mistura	%Total Líquidos	Tempo embeber (seg.)	Tempo misturar (seg.)	Temp. máxima (°C)	Tempo fim presa (min.:seg.)	Tempo impressão digital (min.:seg.)
$\beta + 2\% K_2SO_4 + 2,5\% \text{ polietileno glicol}$	60	-	25	46,2	6:30	2:45

Para a mistura da Tabela 12, decidiu-se eliminar o tempo a embeber da mistura, uma vez que, comprovado com um ensaio anterior, ao deixar a mistura 15 segundos a embeber, ao ligar a misturadora, a formulação permanecia muito tempo dentro da taça e ganharia presa antes de ocorrer o vazamento. Assim, para esta formulação, a mistura de gesso e aceleradores foi colocada na taça onde já se encontrava a água e acionou-se a misturadora o mais rapidamente possível, misturando durante 25 segundos. Esta formulação obteve um valor de tempo de fim de presa menor, mas este tipo de formulações com adição de vários aceleradores não foi aprofundada neste trabalho.

### 3.4.3 Formulações de gesso com acelerador e ligante

Os ligantes têm um papel importante no aumento da resistência mecânica das formulações de gesso, como se irá observar na secção 3.10 e como já foi visto na pesquisa bibliográfica. Assim, foram produzidas novas formulações adicionando um ligante às formulações em que apenas existia um aditivo, o acelerador de tempo de presa.

Na Tabela 13 são apresentados os valores obtidos aquando da adição de ligantes à formulação de gesso e acelerador.

Com a adição de ligantes líquidos, foi necessário acrescentar um antiespumante à formulação, de forma a eliminar a formação de bolhas dentro da barbotina. Após algumas experiências, e de modo a garantir a mesma percentagem de ligante, tanto para as formulações de  $\alpha$  ou  $\beta$ , a percentagem de ligante está relacionada com o peso em gesso e não com a quantidade de água. Assim, a percentagem de água que havia sido utilizada para as formulações anteriores passa a ter a designação de “%Total Líquidos”. Passando a ser esta nova percentagem o somatório da percentagem de ligante com a percentagem de água, embora este valor não seja exato devido ao ligante conter uma componente aquosa e uma componente sólida que varia consoante o ligante utilizado.

Tabela 13- Resultados das formulações com adição de um acelerador e um ligante para obtenção de temperatura e tempo de fim de presa.

Mistura	%Total Líquidos	Tempo embeber (seg.)	Tempo misturar (seg.)	Temp. máxima (°C)	Tempo fim presa (min.)	Tempo impressão digital (min.)
$\alpha$ + 3% $K_2SO_4$ + 20% Poli Disp 7252 + 0,05% Antiespumante	40	15	15	42,8	31	18
$\beta$ + 3% $K_2SO_4$ + 20% Poli Disp 7252 + 0,05% Antiespumante	60	15	15	47,3	10	4
50% $\alpha$ + 50% $\beta$ + 3% $K_2SO_4$ + 20% Poli Disp 7252 + 0,05% Antiespumante	40	15	15	45,4	18	11

A partir dos valores da Tabela 13 podemos verificar que o tempo de fim de presa das formulações aumentou, em relação aos valores da Tabela 11, ao adicionar o ligante Polidisp 7252. Para a formulação com apenas gesso  $\alpha$  e a formulação com apenas gesso  $\beta$  o aumento foi de cerca de 20%, enquanto que para a formulação com gesso  $\alpha$  e  $\beta$  o aumento foi de 28% em relação às formulações de gesso com acelerador.

#### 3.4.4 Curvas de temperatura/tempo

Para uma melhor análise dos gráficos de temperatura/tempo das formulações apenas serão mostradas uma curva por cada tipo de formulação de cada gesso, ou seja, uma formulação de apenas gesso, uma de gesso e acelerador e uma de gesso com acelerador e ligante. Assim, e para uma melhor comparação das curvas, os aditivos representados serão sempre o sulfato de potássio e o Poli disp 7252. Desta forma, é possível comparar a influência do aditivo perante cada tipo de gesso ou mistura de gessos.

No Anexo A, B e C é possível analisar os gráficos de temperatura/tempo para mais tipos de formulações.

Com a ajuda de um termopar no interior dos provetes, foi possível retirar valores da evolução de temperatura ao longo do tempo, podendo assim traduzir esses valores segundo um gráfico de temperatura/tempo relativamente ao tempo de presa da formulação de gesso.

#### 3.4.4.1 Gesso $\alpha$ -hemihidratado

O gráfico da Figura 34 mostra a variação da temperatura com o avançar do tempo de presa da formulação, sendo que neste gráfico apenas estão contidas as formulações que contém apenas um tipo de gesso, o gesso  $\alpha$  (Gesso PRIMOPOR).

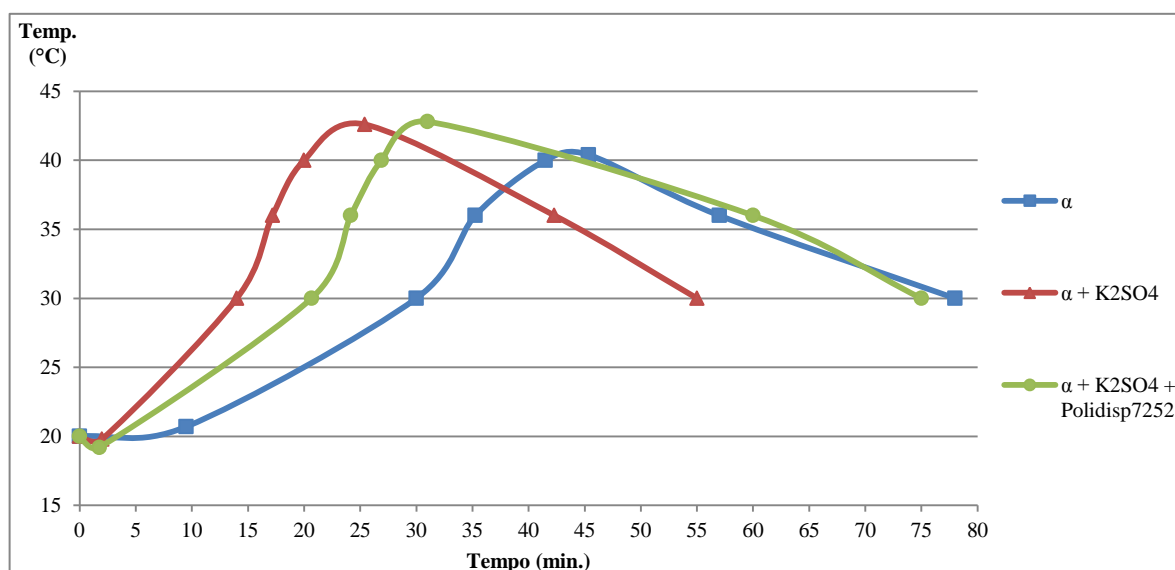


Figura 34 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com apenas gesso  $\alpha$ .

Segundo o gráfico da Figura 34, a curva azul (quadrados) mostra a evolução da temperatura do centro do provete durante o tempo de presa para uma formulação que contém apenas gesso  $\alpha$  e água, neste caso 40% de água. Quando adicionado um acelerador de presa, como o sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ), o sulfato de zinco ( $Zn_2SO_4$ ) ou o sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) (curva da adição de sulfato de zinco ou sulfato de sódio não representadas) as formulações atingem o pico de temperatura muito mais rapidamente, chegando a ter uma redução 45% no tempo. As formulações em que foram adicionados ligantes, como o Poli Disp 7252 ou o Poli Disp 7778, retardaram a evolução de ganho de presa da formulação. Esta ocorrência pode ser devida ao facto da formulação conter uma percentagem de água menor que as demais, ou seja, sem adição de ligante, o que irá influenciar a velocidade de crescimento dos cristais de gesso hidratado.

#### 3.4.4.2 Gesso $\beta$ -hemihidratado

O mesmo exercício foi realizado para as formulações em que o único gesso constituinte era o Gesso CERÂMICO EXTRA (gesso  $\beta$ ), gráfico da Figura 35.

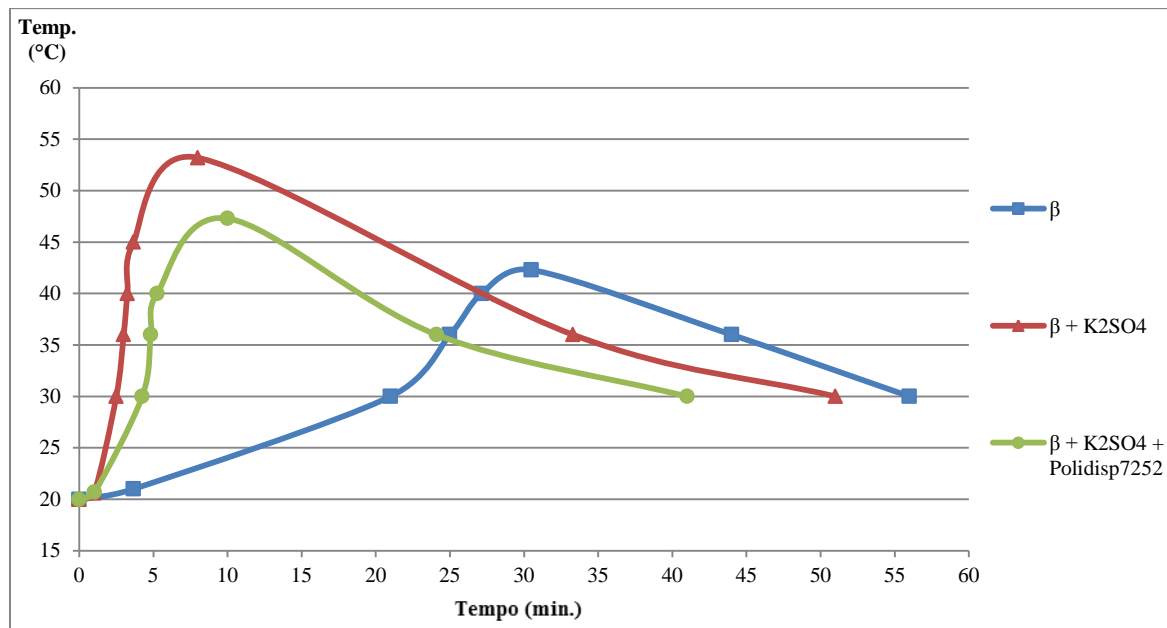


Figura 35 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com apenas gesso  $\beta$ .

O efeito da adição de aceleradores fez-se notar com mais intensidade nas formulações de gesso  $\beta$ . Ao adicionar 3% de sulfato de potássio (curva a vermelho com pontos triangulares), a formulação obteve uma redução do tempo de presa em 74%, passando de 30 minutos e 30 segundos para apenas 8 minutos.

A adição de ligante à formulação de gesso  $\beta$  e acelerador originou o pico de temperatura um pouco mais demorado (10 minutos) que a formulação só com acelerador. Ainda assim, esta formulação reduziu o tempo de fim de presa em 66% quando comparado à formulação sem aditivos.

É possível analisar também que a adição de acelerador à formulação influencia a temperatura máxima atingida pela formulação, uma vez que para a formulação de gesso com sulfato de potássio aumentou a temperatura máxima em 10,9 °C, ou seja 53,2 °C, comparado à formulação sem aditivos, que atingiu 42,3 °C.

#### 3.4.4.3 Mistura de gesso $\alpha$ -hemihidratado e $\beta$ -hemihidratado

Tal como ocorreu nas formulações com apenas um tipo de gesso, para as formulações com 50% de gesso  $\alpha$  e 50% de gesso  $\beta$ , também ocorreu uma redução do tempo de presa com a adição de aceleradores, ainda que não tão acentuada, comparado com as formulações de apenas gesso  $\beta$ . Como se pode observar no gráfico da Figura 36, a formulação com adição de sulfato de potássio (curva a vermelho com pontos triangulares) levou a uma redução do tempo de presa em cerca de 58% quando comparado à formulação sem aditivos.

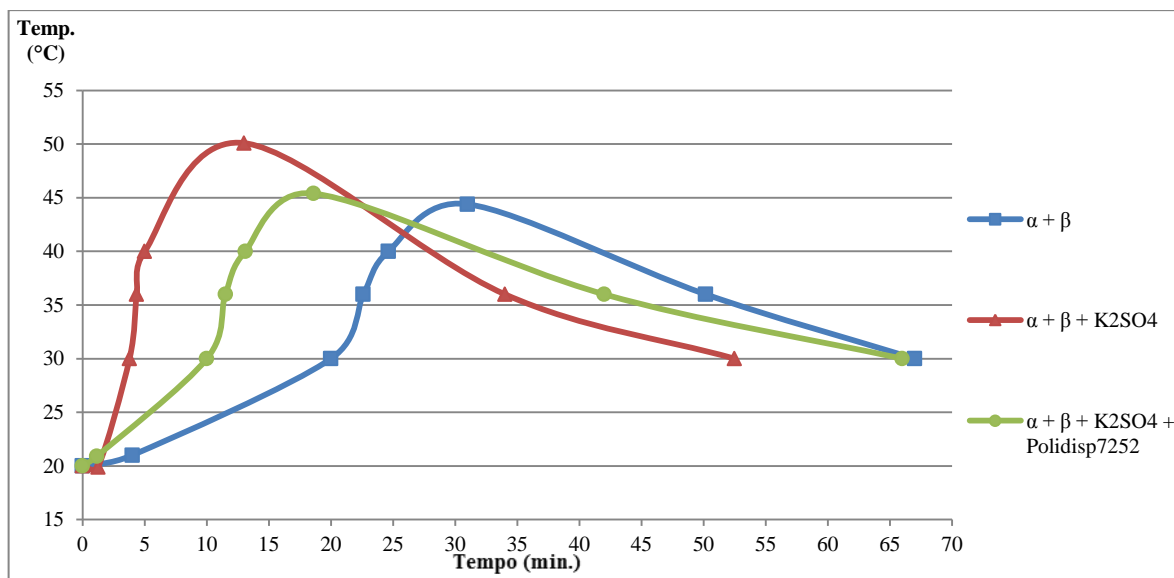


Figura 36 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com 50% de gesso  $\alpha$  e 50% de gesso  $\beta$ .

No que diz respeito à temperatura máxima atingida, para as formulações com junção dos dois tipos de gesso não ocorreu um aumento tão significativo como nas formulações de apenas gesso  $\beta$ , embora se tenha registado um aumento de 5,7 °C. Para a formulação com acelerador e ligante, não ocorreu um aumento significativo de temperatura, tendo-se registado um aumento de apenas 1 °C.

#### 3.4.4.4 Análise global

Resumindo, quando comparado à formulação sem aditivos, a adição de acelerador à formulação leva a uma redução substancial do tempo de fim de presa e a temperatura máxima atingida para qualquer que seja o gesso utilizado. Embora a adição de ligante leve a uma menor redução do tempo de presa, esta ainda se faz notar. Embora algumas formulações atinjam valores mais elevados de temperatura, a inclinação da curva de temperatura na parte descendente revela-se semelhante para as formulações analisadas.

### 3.5 ADVERSIDADES NOS ENSAIOS E FORMULAÇÕES A EXCLUIR

Inúmeros foram os ensaios em que não se obtiveram o resultado com interesse prático, seja pela barbotina endurecer demasiado rápido no recipiente e impedir o vazamento, por geração de muitos grumos, por criação de bolhas na barbotina ou pelo tempo a embeber e misturar ser demasiado alto.

Algumas amostras com defeitos são apresentadas nas Figura 37 a Figura 39.



Figura 37 - Amostras com fraca qualidade.

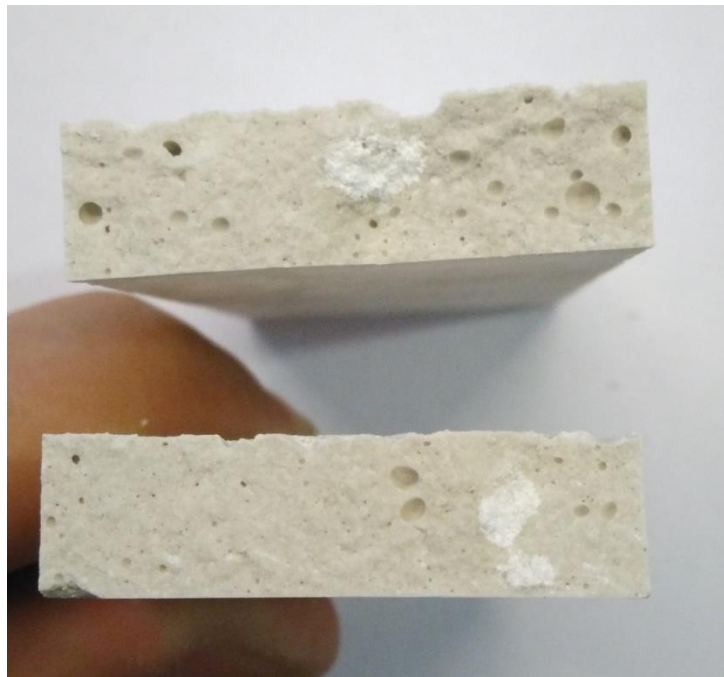


Figura 38 - Amostra com grumos e poros.

Quando ocorre formação de grumos na barbotina, por pouco tempo de mistura ou por baixa quantidade de líquido, geram-se estas manchas (Figura 38) esbranquiçadas que reduzem a resistência mecânica da formulação.





Figura 39 - Amostras em que ocorreu formação abundante de poros.

Tal como quando há geração de grumos, a formação de poros também afecta a resistência mecânica dos provetes.

De seguida apresentam-se, na Tabela 14, as formulações a serem excluídas pelos diversos motivos assinalados anteriormente.

Tabela 14 - Formulações a serem excluídas.

#	Mistura	%Total Líquidos	Tempo embeber/ misturar (seg.)	Tempo fim presa (min.)	Comentário
1	$\alpha + 3\% \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	40	30/30	-	Abundância de bolhas na formulação
2	$\beta + 3\% \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	60	30/30	-	Abundância de bolhas na formulação
3	$\alpha + 3\% \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	40	30/180	38	Embora com o aumento do tempo a misturar ocorra redução de bolhas na barbotina, o tempo de fim de presa é muito longo
4	$\alpha + 3\% \text{CaCl}_2 + 20\% \text{Poli disp 7252} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	40	15/15	-	Depois de 1 hora e 30 minutos a pasta ainda não tinha ganho presa
5	$\alpha + 3\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp 7252} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	40	15/15	-	Depois de 1 hora a pasta ainda não tinha ganho presa
6	$50\% \alpha + 50\% \beta + 3\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp 7252} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	40	15/15	23	A pasta apresenta muitos grumos
7	$\alpha + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp DV} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	40	15/15	64	Tempo de fim de presa muito elevado

## Desenvolvimento de formulações de pastas de gesso para fabrico aditivo

8	$\alpha + 3\% \text{Ca(NO}_3)_2$	40	15/15	60	Tempo de fim de presa muito elevado
9	$\beta + 3\% \text{Ca(NO}_3)_2$	60	15/15	36	Tempo de fim de presa muito elevado e barbotina sem qualidade
10	$\alpha + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp 6660} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	40	15/15	-	Depois de 1 hora a pasta ainda não tinha ganho presa. Temperatura não se alterou
11	$\alpha + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp 7778} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	40	15/15	55	Tempo de fim de presa elevado
12	$50\% \alpha + 50\% \beta + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp 6660} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	40	15/15	35	Tempo de fim de presa elevado
13	$\beta + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{PVA} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	60	15/15	-	Tempo de fim de presa elevado
14	$\alpha + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{PVA} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	40	15/15	-	Depois de 1h e 30 min a pasta ainda não tinha ganho presa
15	$\alpha + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\% \text{Methocel}$	40	15/15	-	Barbotina ganhou presa muito rápido na taça
16	$\beta + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{Methocel}$	60	15/15	-	Barbotina ganhou presa muito rápido na taça
17	$50\% \alpha + 50\% \beta + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{PVA} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	50	15/15	-	Depois de 1h a temperatura não se tinha alterado e a barbotina não tinha ganho presa
18	$\beta + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp 9957} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	60	15/15	-	Em 10 segundos todo o líquido era absorvido pelo gesso, o que impossibilita a mistura sem geração de grumos
19	$\beta + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp 9957} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	70	15/15	-	Em 10 segundos todo o líquido era absorvido pelo gesso, o que impossibilita a mistura sem geração de grumos
20	$\beta + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp 9957} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	80	15/15	-	Em 10 segundos todo o líquido era absorvido pelo gesso, o que impossibilita a mistura sem geração de grumos
21	$\beta + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp 9957} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	120	15/15	17	Elevada geração de grumos
22	$\beta + 3\% \text{Zn}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp DV} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	60	15/15	-	Formação de bolhas na barbotina
23	$\alpha + 3\% \text{Zn}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{Poli disp DV} + 0,05\% \text{Antiespumante}$	40	15/15	-	Formação de bolhas na barbotina
24	$50\% \alpha + 50\% \beta + 3\% \text{Zn}_2\text{SO}_4 +$	40	15/15	-	Formação de bolhas na barbotina



	20% Poli disp DV + 0,05% Antiespumante				
25	$\beta$ + 3% $\text{Zn}_2\text{SO}_4$ + 20% Poli disp 7778 + 0,05% Antiespumante	60	15/15	-	Barbotina ganhou presa muito rápido na taça
26	$\alpha$ + 3% $\text{Zn}_2\text{SO}_4$ + 20% Poli disp 7778 + 0,05% Antiespumante	40	15/15	-	Barbotina ganhou presa muito rápido na taça
27	$\alpha$ + 3% Methocel	40	15/15	-	Barbotina ganhou presa muito rápido na taça
28	$\beta$ + 3% Methocel	90	15/15	-	Elevada geração de grumos
29	50% $\alpha$ + 50% $\beta$ + 3% $\text{CaCO}_3$ + 20% Poli disp DV + 0,05% Antiespumante	40	15/15	-	Alguma geração de grumos na barbotina

### 3.6 CRIAÇÃO DE PROVETES

No presente trabalho, foram realizados teste de flexão e de viscosidade de várias formulações. As formulações e ensaios foram realizados nas instalações do INEGI/CETECOFF.

Segundo a norma BS 4551-1:1998, para realizar ensaios de flexão deveriam ser produzidos provetes com as seguintes dimensões 160 mm x 40 mm x 40 mm. Para tal, criou-se um molde em silicone para receber a barbotina formulada, como mostrado na Figura 40.



Figura 40 - Molde em silicone para produção dos provetes.

Excluindo assim as formulações que causariam efeitos indesejados, foram produzidos três amostras para cada formulação, realizando um total de 150 provetes que foram sujeitos a ensaios de flexão. Na Figura 41 pode observar-se um conjunto de três provetes de uma formulação.

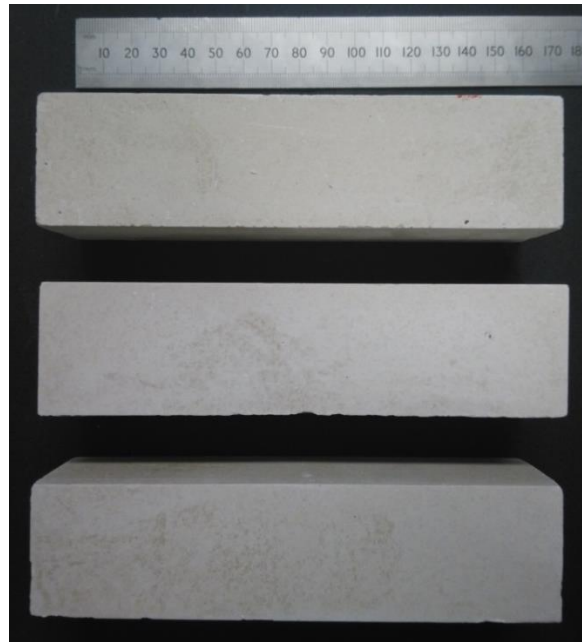


Figura 41 - Provets pré ensaio de flexão.

### 3.7 TEMPO DE SECAGEM

Depois de desmoldados, os provetes foram pesados e guardados numa sala em ambiente controlado, com temperatura de  $20 \pm 2$  °C. De acordo com a norma BS EN 12859:2011, um provete encontra-se com massa constante quando a variação de duas pesagens do mesmo distanciadas por 24 horas é inferior a 0,1%. Assim, os provetes de ensaio foram pesados até atingir estes valores recomendados. Embora não tivessem sido pesados todos os dias, apenas se parou a pesagem quando cada provete atingiu os valores de variação pretendido.

No gráfico da Figura 42 é possível analisar a variação da massa de alguns dos provetes sujeitos a este processo.

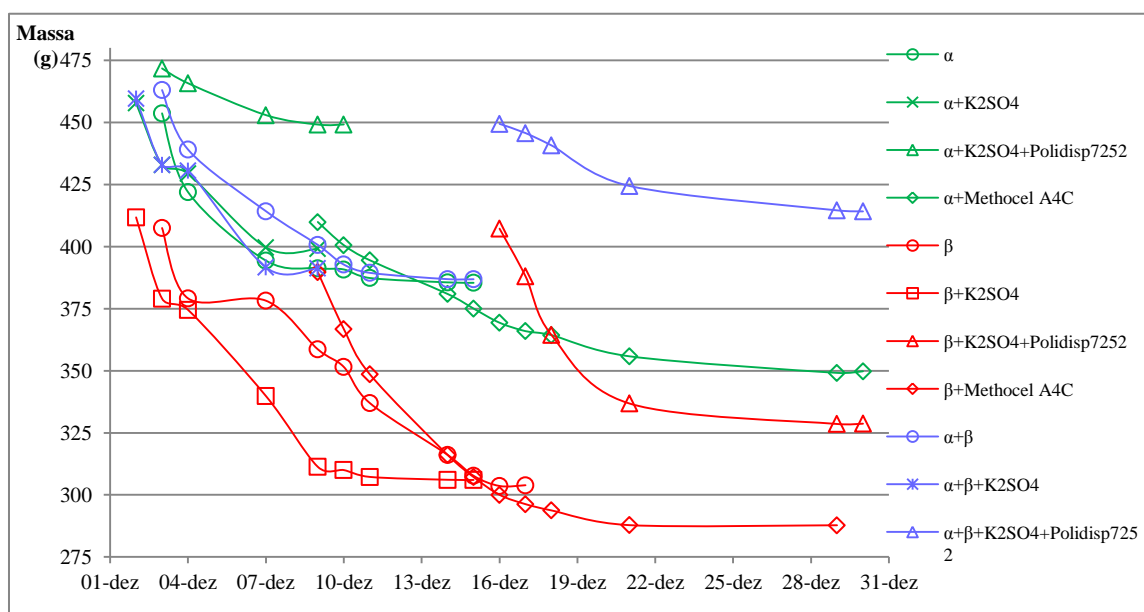


Figura 42 - Gráfico da variação da massa dos provetes de várias formulações.

Como as formulações que contém apenas gesso do tipo  $\beta$  possuem uma percentagem maior de água, e sendo a densidade da água menor que a do gesso, no geral, os provetes destas formulações serão à partida mais leves que os que possuem gesso  $\alpha$ . Tendo as formulações de gesso  $\alpha$  e  $\beta$  diferentes percentagens de água adicionada, as curvas de perda de massa das formulações de gesso  $\beta$  são mais acentuadas, uma vez que terão uma maior quantidade de água para libertar dos provetes.

Comparando as curvas com pontos triangulares ( $\alpha + K_2SO_4 + \text{Polidisp7252}$ ,  $\alpha + \beta + K_2SO_4 + \text{Polidisp7252}$  e  $\beta + K_2SO_4 + \text{Polidisp7252}$ ) é possível verificar que a curva correspondente à formulação que contém apenas gesso  $\beta$  (vermelho com pontos triangulares) tem uma variação de massa mais acentuada nos dias iniciais em relação às outras formulações. Para estas três formulações a variação de massa foi de 22,56 g, 35,25 g e 78,54 g, respetivamente.

Pelo gráfico da Figura 42 é possível também analisar que as formulações levam tempos diferentes até atingir variações de massa inferiores a 0,1%. Sendo que as formulações de apenas gesso  $\alpha$  atingem esse valores mais rapidamente, comparado com as formulações de apenas gesso  $\beta$ .

### 3.8 ENSAIOS DE VISCOSIDADE

Os ensaios de viscosidade foram realizados num equipamento de ensaio Visco Basic Plus da Fungilab S.A. (Figura 43), nas instalações do INEGI, para as formulações sem aditivos, ou seja, só gesso  $\alpha$  e água, só gesso  $\beta$  e água e gesso  $\alpha + \beta$  e água, uma vez que as formulações com adição de aceleradores impossibilitam a sua análise por estas adquirirem uma viscosidade elevada muito rapidamente.

Depois de criada a pasta, esta foi vazada dentro de um recipiente e colocada de modo a conseguir mergulhar o disco rotativo (*spindle*) até à profundidade definida pelo manual de utilizador do equipamento.

Com o passar do tempo, a pasta começa a ganhar presa de forma cada vez mais acentuada, de modo que dificulta a escolha dos parâmetros a definir na máquina pelo operador.

Desta forma, foi definido um valor máximo de viscosidade, cerca de 5000 mPa.s, e cada ensaio terminou quando a viscosidade da pasta ultrapassou este valor. Assim, foram retirados os valores de viscosidade a cada 30 segundos para cada formulação a partir do momento que se parou a máquina de mistura. Os valores iniciais da curva de cada formulação foram retirados pois a máquina, por defeito, demora algum tempo até estabilizar o valor realmente medido.



Figura 43 - Ensaio de viscosidade num equipamento de ensaio Visco Basic Plus da Fungilab S.A..

Retirados os valores, foi então possível criar um gráfico com as curvas da evolução da viscosidade para cada uma das formulações, tal como representado na Figura 44.

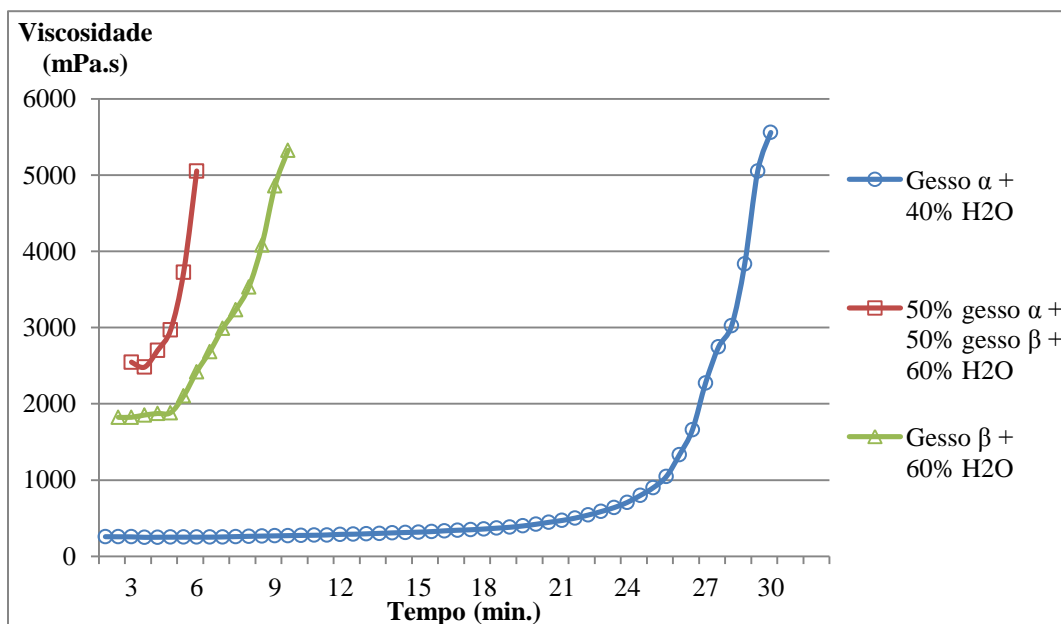


Figura 44 - Gráfico de evolução de viscosidade de várias formulações.

Tal como previsto pelo estudo bibliográfico, as formulações que contêm gesso do tipo  $\beta$  têm um tempo de início de presa muito mais reduzido que a formulação de apenas gesso do tipo  $\alpha$ .

Pelo gráfico da Figura 44 é possível analisar que as formulações com gesso  $\beta$  adquirem viscosidade a uma velocidade muito superior à formulação com apenas gesso  $\alpha$ . Tendo adquirido o valor de 5000 mPa.s num tempo sensivelmente 4 a 5 vezes menor.

Este rápido aumento de viscosidade por parte das formulações que contém gesso do tipo  $\beta$  leva a um tempo de processabilidade mais reduzido sem que a pasta endureça ao ganhar presa.

### 3.9 ENSAIOS DE FLEXÃO

Durante os ensaios foram utilizados dois equipamentos de ensaio, pois numa fase inicial, apenas um se encontrava disponível e as células de carga para esse equipamento eram insuficientes para efetuar os ensaios dos provetes com maior resistência mecânica. O primeiro equipamento de ensaio (Figura 45), Tira test 2705 do fabricante TIRA GmbH, foi utilizada para realizar os ensaios dos provetes de formulações que apenas continham gesso do tipo  $\beta$  por serem teoricamente menos resistentes, uma vez que a célula de carga máxima deste equipamento era de 5000 N.

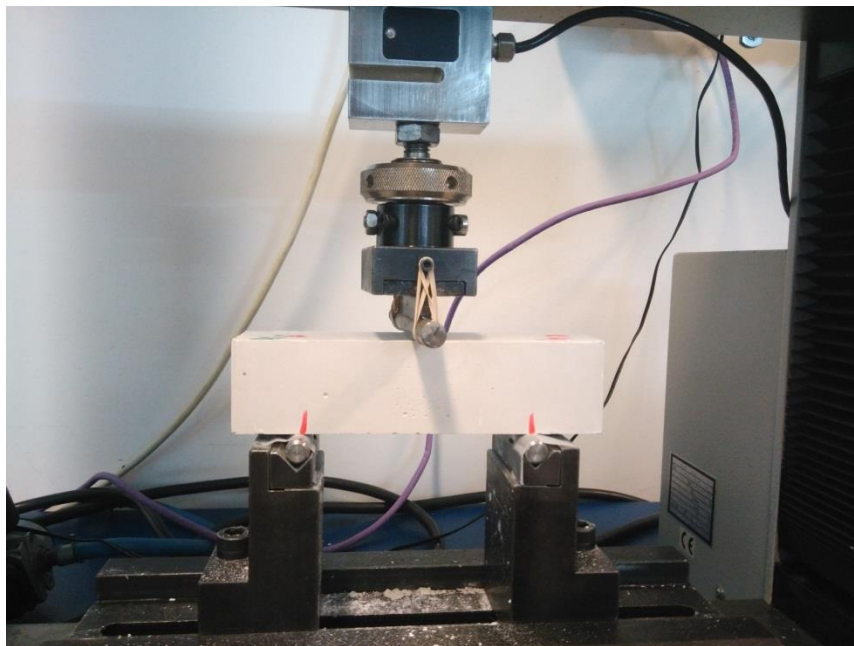


Figura 45- Equipamento de ensaios Tira test 2705 do fabricante TIRA GmbH.

Segundo a norma BS 4551-1:1998, foram então realizados testes de flexão em três pontos, apenas com uma alteração. O equipamento de ensaio Tira test 2705, apenas admite valores de velocidade de avanço em metros por segundo (m/s), sendo que nesta norma, a velocidade de avanço é dada em Newton por segundo (N/s), e, por isso, a velocidade escolhida foi de acordo com a velocidade utilizada em testes de flexão para materiais cerâmicos, segundo a norma ASTM 674-88, 1994.

Os ensaios para os restantes provetes foram realizados num equipamento de ensaios Instron 4208 (Figura 46), com uma célula de carga de 100 kN. Para este equipamento é possível definir a velocidade de avanço em Newton por segundo (N/s), mas de modo a manter os mesmos critérios utilizados nos ensaios anteriores decidiu-se manter a velocidade de avanço.

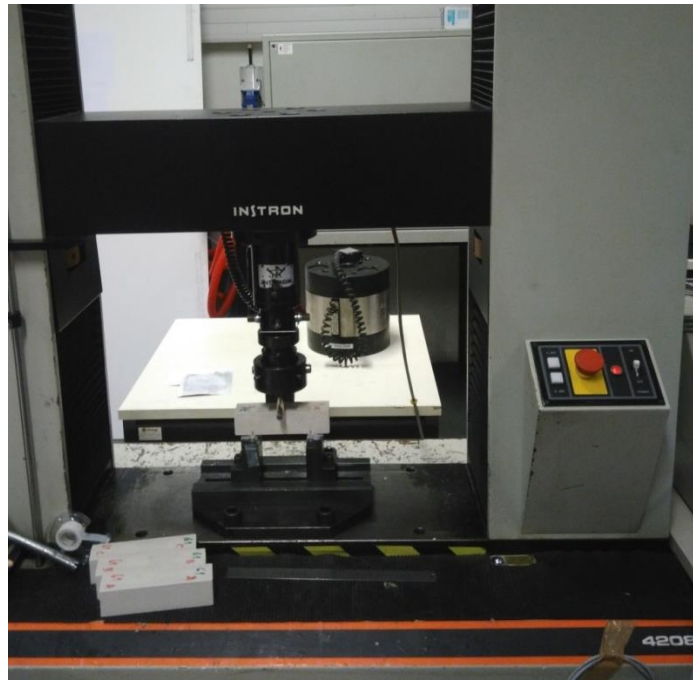


Figura 46- Equipamento de ensaios Instron 4208 da Instron.

### **3.10 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FLEXÃO**

Foram realizados ensaios de flexão em três pontos de três provetes de cada formulação.

Neste subcapítulo apenas se fará a comparação entre as formulações sem aditivos, formulações com adição de um acelerador e formulações com adição de um acelerador e um ligante.

A tabela completa dos ensaios de flexão encontra-se nos anexos D, E e F.

### 3.10.1 Formulações sem aditivos

Na Tabela 15 estão representados os valores obtidos para as formulações de apenas gesso  $\alpha$ , gesso  $\beta$  e gesso  $\alpha + \beta$ , sem aditivos.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para formulações sem aditivos.

Formulação		Comp. (mm)	Larg. (mm)	Alt. (mm)	Peso (g)	Força máx. (N)	Média das Forças máx. registadas (N)	Mr (módulo rotura) (MPa)	Média de Mr (MPa)
$\alpha + 40\% \text{H}_2\text{O}$	A	158,82	40,73	39,71	384,4	3503	3574	8,18	8,44
	B	159,42	40,05	39,5	384,4	3345		8,03	
	C	159,69	40,38	39,75	385,8	3874		9,11	
$\beta + 60\% \text{H}_2\text{O}$	A	159,82	40,69	40,21	299,7	2464	2413	5,62	5,53
	B	158,79	40,28	40,2	302,6	2491		5,74	
	C	159,58	40,48	40,18	302,6	2283		5,24	
50% $\alpha + 50\% \beta$ + 40% $\text{H}_2\text{O}$	A	159,66	40,43	40,7	386	3351	4012	7,51	8,93
	B	159,04	40,96	40,72	389	4025		8,89	
	C	159,26	40,8	40,58	388,4	4661		10,41	

As formulações em que o gesso constituinte é apenas gesso  $\alpha$  apresentam, regra geral, uma maior resistência à flexão quando comparado às formulações com de apenas gesso  $\beta$ . A junção dos dois tipos de gesso originou uma formulação com uma resistência à flexão superior à do gesso  $\alpha$ .

### 3.10.2 Formulações com adição de acelerador

Na Tabela 16 são mostrados os resultados dos ensaios de flexão para formulações com adição de um acelerador, neste caso, o sulfato de potássio.

Tabela 16 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para formulações com adição de um acelerador.

Formulação		Comp. (mm)	Larg. (mm)	Alt. (mm)	Peso (g)	Força máx. (N)	Média das Forças máx. registadas (N)	Mr (módulo rotura) (MPa)	Média de Mr (MPa)
$\alpha + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4$ + 40% $\text{H}_2\text{O}$	A	159,45	40,51	40,73	393,3	3263	3331	7,28	7,38
	B	159,21	40,84	40,92	396,6	3496		7,67	
	C	158,65	40,45	40,88	393,4	3234		7,18	
$\beta + 3\% \text{K}_2\text{SO}_4$ + 60% $\text{H}_2\text{O}$	A	159,56	40,37	40,51	306,2	2505	2495	5,67	5,65
	B	159,05	40,97	40,17	305,5	2543		5,77	
	C	159,49	40,9	40,3	305,2	2436		5,50	

50% $\alpha$ + 50% $\beta$ + 3% $K_2SO_4$ + 40% $H_2O$	A	159,3	40,73	40,32	386,6	3737	3045	8,47	6,90
	B	159,13	40,93	40,13	383,6	2464		5,61	
	C	158,8	40,79	40,4	391	2936		6,61	

Tal como previsto na parte teórica deste documento, era esperado que a resistência à flexão dos provetes, cujas formulações incluíam um acelerador de tempo de presa, diminuísse. E como se pode verificar, relativamente à formulação com apenas gesso  $\alpha$ , houve uma redução de cerca de 12,6% da média do módulo de rotura.

### 3.10.3 Formulações com adição de acelerador e ligante

A Tabela 17 apresenta os resultados dos ensaios de flexão para alguns provetes cujas formulações continham como acelerador o sulfato de potássio e o ligante o Poli disp 7252, onde é esperado que na presença deste último, os provetes alcancem valores de resistência à flexão superiores, comparado com os valores da Tabela 16.

Tabela 17 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para formulações com adição de um acelerador e um ligante.

Formulação		Comp. (mm)	Larg. (mm)	Alt. (mm)	Peso (g)	Força máx. (N)	Média das Forças máx. registadas (N)	Mr (módulo rotura) (MPa)	Média de Mr (MPa)
$\alpha$ + 3% $K_2SO_4$ + 20% Poli disp 7252 + 20% $H_2O$	A	159,64	41,07	40,4	432,5	4669	4549	10,45	10,13
	B	158,98	40,78	40,75	429,9	4167		9,23	
	C	159,58	40,3	40,87	431,5	4810		10,72	
$\beta$ + 3% $K_2SO_4$ + 20% Poli disp 7252 + 40% $H_2O$	A	159,22	41,03	40,04	328,1	2595	2626	5,92	5,96
	B	159,02	40,89	40,32	327,4	2568		5,80	
	C	159,4	40,41	40,4	330,2	2715		6,17	
50% $\alpha$ + 50% $\beta$ + 3% $K_2SO_4$ + 20% Poli disp 7252 + 20% $H_2O$	A	158,82	40,49	40,12	411,1	3621	3874	8,33	8,97
	B	159,18	40,78	39,83	410,6	3941		9,14	
	C	159,49	40,48	39,91	411,4	4059		9,44	

Comparando os valores das Tabela 17 e Tabela 18, pode-se observar um aumento da resistência à flexão para todas as formulações quando derivado da presença de ligante. No caso da formulação que contém apenas gesso  $\alpha$ , houve um aumento de cerca de 37,3% do valor média do módulo de rotura e comparando com o valor obtido com a formulação sem aditivos obteve-se um aumento de cerca 20%.

Regra geral, obteve-se o mesmo efeito de redução de resistência mecânica quando adicionados outros aceleradores à formulação sem aditivos e consecutivamente um aumento da mesma quando, posteriormente, adicionado um ligante.



### 3.10.4 Formulações com adição de fibras de celulose

Foram também realizados teste de flexão para provetes cujas formulações continham a adição de cerca de 1% do peso do gesso em fibras de celulose (Methocel A4C). Foi testada a adição de percentagens superiores destas fibras às formulações, mas devido à formulação ganhar presa muito rapidamente na taça, tornava-se impossível proceder ao vazamento da barbotina no molde. A Tabela 18 apresenta os resultados dos ensaios de flexão para as formulações de gesso  $\alpha$  e gesso  $\beta$  com adição de 1% em peso de Methocel A4C.

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para formulações com adição de fibras de celulose.

Formulação		Comp. (mm)	Larg. (mm)	Alt. (mm)	Peso (g)	Força máx. (N)	Média das Forças máx. registadas (N)	Mr (módulo rotura) (MPa)	Média de Mr (MPa)
$\alpha$ + 1% Methocel A4C + 40% H <sub>2</sub> O	A	158,85	40,70	40,42	350,2	3034	2861	6,84	6,51
	B	159,67	40,65	40,24	343,6	3023		6,89	
	C	159,28	40,85	40,02	340,7	2526		5,80	
$\beta$ + 1% Methocel A4C + 60% H <sub>2</sub> O	A	159,5	40,82	40,58	287,3	2358	2118	5,26	4,69
	B	159,44	40,6	40,72	288,5	1626		3,62	
	C	159,48	40,86	40,96	289,8	2368		5,18	

Comparando os valores obtidos dos testes com formulações com adição de fibras de celulose com os valores obtidos inicialmente para formulações sem qualquer utilização de aditivos é possível observar uma diminuição drástica da resistência mecânica. Estes resultados não fazem sentido pois as formulações de gesso reforçado com fibras de celulose deveriam aumentar a resistência mecânica dos provetes. Assim, esta redução de resistência pode ser devida a um problema de procedimento.

### 3.10.5 Formulações com maior resistência à flexão

De todas as formulações sujeitas a ensaios de flexão, a que obteve o maior valor foi a formulação apresentada na Tabela 19.

Como se pode verificar, pela análise da tabela, a formulação ( $\alpha$  + 3% CaCO<sub>3</sub> + 20% Poli disp 7778 + 20% H<sub>2</sub>O) atingiu um valor médio para a resistência à flexão de 14,41 MPa, tendo-se registado o valor máximo do módulo de rotura para o provete A da formulação de gesso  $\alpha$  com 15,48 MPa.

Tabela 19 - Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos para a formulação que atingiu maior resistência à flexão.

Formulação		Comp. (mm)	Larg. (mm)	Alt. (mm)	Peso (g)	Força máx. (N)	Média das Forças máx. registad as (N)	Mr (módulo rotura) (MPa)	Média de Mr (MPa)
$\alpha$ + 3% $\text{CaCO}_3$ + 20% Poli disp 7778 +20% $\text{H}_2\text{O}$	A	159,62	40,94	40,34	423,3	6875	6371	15,48	14,41
	B	159,6	40,54	40,36	424,3	6268		14,24	
	C	159,2	40,76	40,32	420,5	5970		13,51	
$\beta$ + 3% $\text{CaCO}_3$ + 20% Poli disp 7778 + 40% $\text{H}_2\text{O}$	A	159,56	40,62	40,32	321,3	3788	3738	8,60	8,49
	B	159,53	40,8	40,24	322,9	3785		8,59	
	C	159,79	40,62	40,3	322,8	3643		8,28	
50% $\alpha$ + 50% $\beta$ + 3% $\text{CaCO}_3$ + 20% Poli disp 7778 + 20% $\text{H}_2\text{O}$	A	159,56	40,87	40,72	402,6	4852	5043	10,74	11,25
	B	160,08	40,75	40,64	400,4	6526		14,54	
	C	159,6	40,93	40,3	397,1	3750		8,46	

### 3.11 ANÁLISE DA FRATURA DOS PROVETES APÓS ENSAIO DE FLEXÃO

Comparando as imagens das Figuras 47, 48 e 49, pode-se analisar que para as formulações cujo tipo de gesso é apenas  $\alpha$ , existe uma menor ocorrência de poros.

Por análise experimental, uma das razões para a qual se verifica menor ocorrência de poros prende-se com o facto de as formulações de gesso  $\alpha$  levarem mais tempo a ganhar presa. Este facto leva a que a sedimentação dos cristais de hidratado seja um processo mais demorado e consequentemente a formulação torna-se mais compacta, e, no geral, com maior resistência à flexão, evitando o aprisionamento de bolhas de ar no seu interior. Aliado ao anteriormente dito, o facto das formulações de gesso  $\alpha$  levarem mais tempo a aumentar a sua viscosidade, reflete-se na diminuição de poros. Como consequência disso, as formulações que contêm fibras de celulose adquirem uma maior viscosidade num menor espaço de tempo, o que leva ao maior aprisionamento de bolhas de ar na barbotina, como pode ser verificado na Figura 50.

As figuras seguintes são da fratura dos provetes cujas dimensões são aproximadamente 40x40 mm.

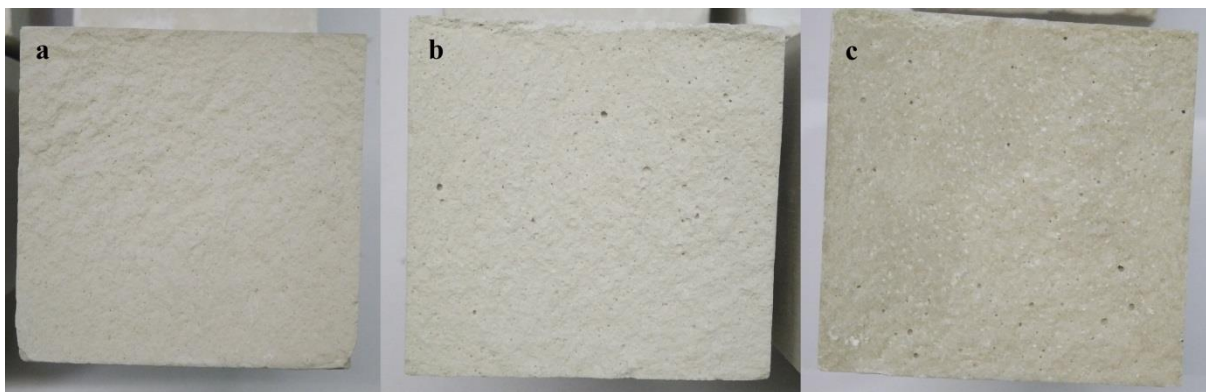


Figura 47 - Fratura dos provetes de formulações de gesso  $\alpha$  (a) apenas gesso  $\alpha$ ; b)  $\alpha + K_2SO_4$ ; c)  $\alpha + K_2SO_4 +$  Poli disp 7252).

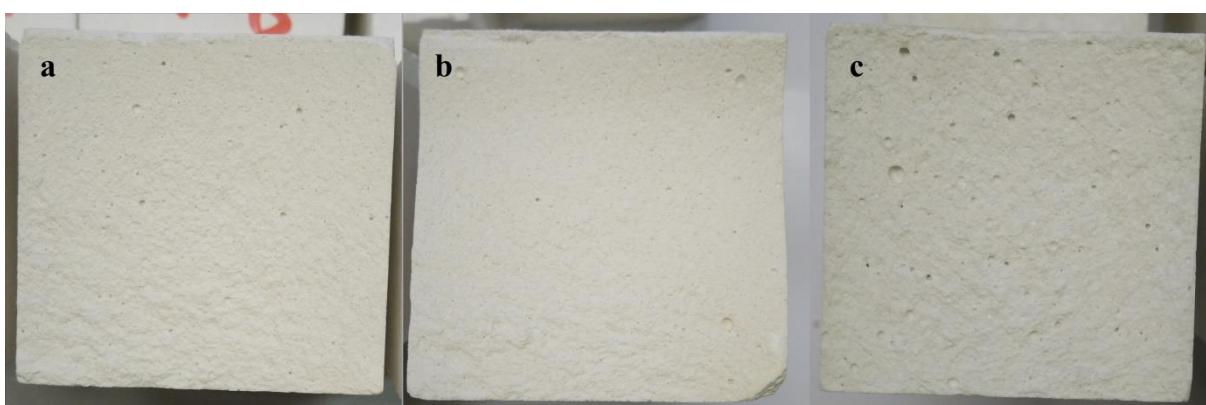


Figura 48 - Fratura dos provetes de formulações de gesso  $\beta$  (a) apenas  $\beta$ ; b)  $\beta + K_2SO_4$ ; c)  $\beta + K_2SO_4 +$  Poli disp 7252).

A criação de poros na parte exterior do provete tem maior consequência na redução da resistência à flexão do provete pois é nesta região que o provete estará sujeito a maiores tensões. O tamanho dos poros também terá o mesmo efeito. Os poros na parte inferior do provete terão maior influência na redução da resistência à flexão, uma vez que será esta zona que estará sujeita a forças de tração.

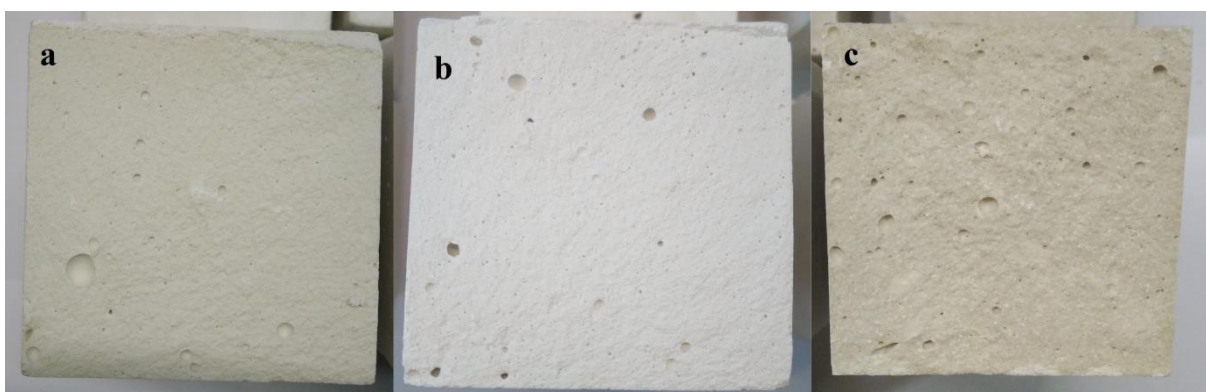


Figura 49 - Fratura dos provetes de formulações de gesso  $\alpha + \beta$  (a)  $\alpha + \beta$ ; b)  $\alpha + \beta + K_2SO_4$ ; c)  $\alpha + \beta + K_2SO_4 +$  Poli disp 7252).

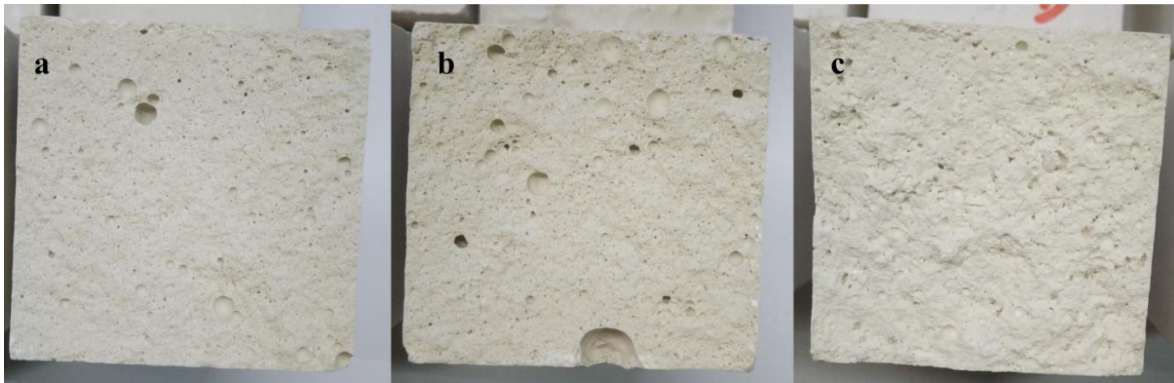


Figura 50 - Fratura dos provetes de formulações de gesso com Methocel adicionado (a)  $\alpha$  + Methocel; b)  $\alpha$  + Methocel; c)  $\beta$  + Methocel).

A adição de fibras de celulose à formulação de gesso origina uma pasta bastante viscosa num espaço de tempo muito reduzido, impedindo assim a libertação das bolhas formadas durante o processo de mistura e consequente aprisionamento das mesmas.

Como se pode observar na Figura 50 b), um poro de elevado diâmetro na zona inferior do provete teve influência na resistência à flexão deste provete, uma vez que este provete (C) teve um módulo de rotura de 5,80 MPa enquanto que para a mesma formulação, os provetes A e B tiveram um módulo de rotura de 6,84 MPa e 6,89 MPa respetivamente, ou seja, esta maior ocorrência de poros levou a uma redução de cerca de 15% do módulo de rotura.

A Figura 51 mostra a fratura dos provetes cuja formulação que obteve melhor resistência à flexão, estando os resultados dos ensaios para estas formulações representados na Tabela 19.

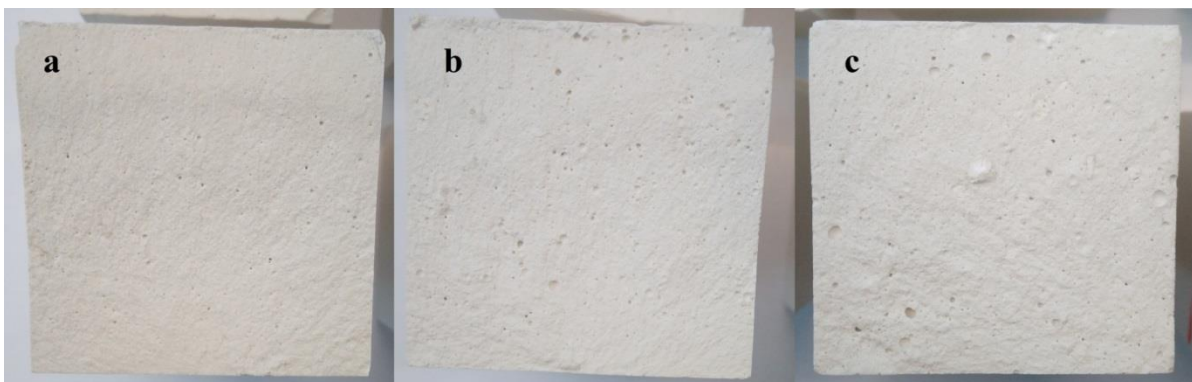


Figura 51 - Fratura dos provetes de formulações de gesso +  $\text{CaCO}_3$  + Poli disp 7778 (a)  $\alpha$  +  $\text{CaCO}_3$  + Poli disp 7778; b)  $\beta$  +  $\text{CaCO}_3$  + Poli disp 7778; c)  $\alpha$  +  $\beta$  +  $\text{CaCO}_3$  + Poli disp 7778).

A Figura 51 a) corresponde ao provete A da formulação de gesso  $\alpha$  que se encontra na Tabela 19 e obteve um módulo de rotura de 15,48 MPa, a Figura 51 b) corresponde ao provete A da formulação de gesso  $\beta$  com um módulo de rotura de 8,6 MPa e a Figura 51 c) ao provete B da formulação de gesso  $\alpha$  +  $\beta$  com um módulo de rotura de 14,54 MPa.

Como o carbonato de cálcio E-B ( $\text{CaCO}_3$ ) é um acelerador menos eficaz que o sulfato de potássio no que diz respeito à aceleração da reação de cristalização, ou seja, na redução do tempo de presa da pasta, esta formulação com este acelerador torna-se mais propícia a que as bolhas no interior da pasta se consigam libertar. A obtenção de um maior valor de resistência à flexão da formulação com Poli disp 7778, sendo este um ligante à base de acrílico, é um indicador de que este tipo de ligante é preferível ao invés de um ligante à base de acetato de vinilo – veova, como o Poli disp 7252.

## 4 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A realização da dissertação sobre o desenvolvimento de pastas de gesso para fabrico aditivo permitiu ter uma maior consciencialização da utilização do gesso na indústria e das técnicas mais atuais de fabrico aditivo na área dos materiais cerâmicos.

Com este estudo foi possível produzir pastas de gesso capazes de serem processadas por um processo híbrido entre fabrico aditivo e fabrico subtrativo, aliando a capacidade de serem extrudidas por processo de fabrico aditivo e com propriedades mecânicas que providenciam uma melhor resistência à fragmentação durante a maquinagem.

A adição de aceleradores de presa às pastas, apesar do aumento substancial da velocidade de reação de cristalização do hidratado, traz consequências a nível mecânico dos provetes, podendo chegar mesmo a uma redução de 43% na resistência à flexão nas formulações de gesso  $\alpha$ , como sucedeu com a formulação de gesso  $\alpha$  + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comparando com a formulação de gesso  $\alpha$  sem aditivos, passando de um módulo de rotura de 8,44 MPa para 4,61 MPa. Para as formulações com gesso  $\beta$ , a maior redução de módulo de rotura foi de 55% para a formulação de gesso  $\beta$  + CaCl<sub>2</sub> quando comparado à formulação de gesso  $\beta$  sem aditivos, obtendo-se um módulo de rotura de 2,49 MPa e 5,53 MPa, respetivamente.

A adição de ligante às formulações consegue compensar a perda de resistência influenciada pelo acelerador, chegando mesmo a obter-se resistências superiores às das formulações sem aditivos. Como analisado na secção 3.10.5, os melhores resultados para os ensaios de flexão ocorreram para as formulações com adição de CaCO<sub>3</sub> e Poli disp 7778, em que os módulos de rotura para as formulações de gesso  $\alpha$ , gesso  $\beta$  e gesso  $\alpha$ + $\beta$  são, para a média dos valores de módulo de rotura dos conjuntos de 3 provetes, de 15,48 MPa, 8,60 MPa e 14,54 MPa, respetivamente.

Com a adição de aceleradores de presa e ligantes, na mesma formulação, consegue-se o melhor de dois mundos, um tempo de presa reduzido e um melhoramento na resistência mecânica do gesso produzido. Por exemplo, para a formulação de apenas gesso  $\alpha$  comparado com a formulação de gesso  $\alpha$  + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Poli disp 7252, é possível reduzir o tempo de fim de presa de 45 minutos para 31 minutos (cerca de 31%) e aumentar a resistência à flexão de 8,44 MPa para 10,13 MPa (cerca de 17%).

Para as formulações que possuíam gesso do tipo  $\beta$ , a resistência à flexão não sofreu um aumento tão significativo embora se tenha obtido uma redução superior no tempo de fim de presa. Ainda assim, comparando os valores obtidos pela formulação de apenas gesso  $\beta$  com a formulação de gesso  $\beta$  + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Poli disp 7252, verificou-se uma redução de 58% para o tempo de fim de presa, passando de 24 minutos para 10 minutos e um aumento de cerca de 7% para o módulo de rotura, passando de 5,53 MPa para 5,96 MPa.

Quanto às formulações de gesso  $\alpha$  +  $\beta$ , a formulação sem aditivos apresentou um tempo de fim de presa de 31 minutos e um módulo de rotura de 8,93 MPa, enquanto que a formulação com adição de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Poli disp 7252 apresentou um tempo de fim de presa de 18 minutos e



um módulo de rotura de 8,97 MPa, resultando numa redução de 42% no tempo de fim de presa e um aumento de 0,005% no valor de módulo de rotura.

Como uma boa parte das formulações com tempos de presa curtos apresenta poros, seria aconselhável no futuro realizar a mistura do gesso com a água e aditivos em vácuo.

Posto isto, estabeleceram-se alguns trabalhos passíveis de realizar num futuro próximo, tendo em conta o contexto actual desta dissertação:

- Explorar formulações com mais do que um acelerador, em simultâneo, podendo assim reduzir ainda mais o tempo de fim de presa. Uma vez que cada acelerador provoca uma aceleração na diminuição do tempo de presa diferente, o que conduz a reduções de resistência mecânica diferentes. A combinação de mais do que um acelerador pode ser estudada por forma a criar uma pasta com tempo de presa menor e com uma redução menos acentuada no que toca à resistência mecânica.
- Explorar formulações com adição de aceleradores, ligantes e espessantes por forma a aumentar a resistência mecânica quando comparado a formulações com adição de acelerador e ligante.
- Explorar formulações de gesso e adição de ligante, conduzindo a um aumento bastante superior das propriedades mecânicas em casos em que o tempo de fim de presa das formulações seja de menor importância.
- Explorar a utilização de retardadores de presa na formulação, tendo em vista o controlo da rapidez com que as pastas obtêm viscosidade e endurecem. Este estudo pode revelar-se de grande importância na medida em que é necessário controlar o tempo em que a pasta estará em movimento no circuito de abastecimento do sistema a conceber pelo projeto ADIMAQ.
- Explorar a utilização de retardadores de presa na formulação e posteriormente inserir aceleradores na mistura. Este tópico é de grande importância para o projeto ADIMAQ, sendo esta uma técnica possível de implementar, no equipamento a construir neste projeto, de modo a controlar a viscosidade da pasta de gesso no circuito de abastecimento até à cabeça de extrusão e assim que a pasta se encontrar prestes a ser extrudida adiciona-se um acelerador por forma a aumentar a sua viscosidade e velocidade da reação de endurecimento.
- Realizar ensaios de maquinagem para várias formulações, analisando assim o seu comportamento à fragmentação durante a maquinagem e posterior acabamento superficial e rugosidade.
- Explorar resistência mecânica de provetes de formulações de gessos aditivados secos no forno;
- Seleção e aquisição de novos ligantes e posterior criação de novas formulações, sabendo agora que os ligantes de origem acrílica provocam um melhoramento da resistência mecânica dos provetes em detrimento dos ligantes à base de acetato de vinilo ou acetato de vinilo veova.
- Explorar a extrusão destas formulações e depositá-las em camadas, analisando o comportamento dos cordões de pasta de gesso quando sujeitas à sucessiva deposição das camadas superiores.

## REFERÊNCIAS

1. R.A., K., *Gypsum: Connecting Science and Technology*. 2009: ASTM International.
2. *Pirâmides do Egito*. [cited 2015 15/10]; Available from: <https://fomosveromundo.files.wordpress.com/2011/01/dsc09648.jpg>.
3. João Carlos Oliveira Nunes, *Fabrico de peças metálicas utilizando moldações cerâmicas e moldações em gesso*, in *Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial*. 1999, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
4. *NASA Mars Rover Finds Mineral Vein Deposited by Water*. [cited 2015 15/10]; Available from: [http://www.nasa.gov/mission\\_pages/mer/news/mer20111207.html#](http://www.nasa.gov/mission_pages/mer/news/mer20111207.html#).
5. José Coelho, Celso Gomes, and C. Romariz, *Minerais Industriais*. 1998: G.C. - GRÁFICA DE COIMBRA, LDA.
6. Joseph Karni and E'Yal Karni, *Gypsum in construction: origin and properties*. *Materials and Structures*. **28**(2): p. 92-100.
7. Augusto Gomes, Ana Paula Ferreira Pinto, and João Bessa Pinto, *Gesso e Cal de Construção*. 2013, Lisboa: Instituto Superior Técnico.
8. Harper, C.A., *Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds*. 2001: McGraw-Hill.
9. N. B Singh and B. Middendorf, *Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization*. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2007. **53**(1): p. 57-77.
10. Ala, P.M.d.F., *Otimização do Processo de Fabrico de Impulsores para Compressores usando fundição de Ligas de Alumínio de alta Resistência em Contragravidade e Sob Vácuo, em Moldações de Gesso*, in *Departamento de Engenharia Mecânica*. 2008, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
11. S. S. Bobby and Sarat Singamneni, *Influence of Moisture in the Gypsum Moulds Made by 3D Printing*. *Procedia Engineering*, 2014. **97**: p. 1618-1625.
12. Kyung-Min Song, Jonathan Mitchell, and Lynn F. Gladden, *Observing Microstructural Evolution During Plaster Hydration*. *diffusion-fundamentals*, 2009.
13. J. Teixeira, et al., *Water in confined geometries*. *Physica B: Condensed Matter*, 1997. **234–236**: p. 370-374.
14. Wellington Massayuki Kanno, *Propriedades mecânicas do gesso de alto desempenho*, in *Ciência e Engenharia de Materiais*. 2009, Universidade de São Paulo: São Carlos.
15. Aakanksha Pundir, Mridul Garg, and Randhir Singh, *Evaluation of properties of gypsum plaster-superplasticizer blends of improved performance*. *Journal of Building Engineering*, 2015. **4**: p. 223-230.

16. E. Stav and A. Bentur, *Reactions and early-age properties in-situ polymerized gypsum-acryl amide composites*. Materials and Structures. **29**(6): p. 366-371.
17. J. C. Rubio-Avalos, et al., *Flexural behavior and microstructure analysis of a gypsum-SBR composite material*. Materials Letters, 2005. **59**(2-3): p. 230-233.
18. J. Bijen and C. Plas, *Polymer-modified glass fibre reinforced gypsum*. Materials and Structures. **25**(2): p. 107-114.
19. Junior, J.C., *Desenvolvimento de uma massa cerâmica para produção de peças especiais esmaltadas para revestimento através do método de colagem*. 2004, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis.
20. Immordino, S.C., *Machinable plaster*. 1996, Google Patents.
21. S. C. Immordino and L. K. Yeung, *Method for preparing three-dimensional plaster objects*. 2012, Google Patents.
22. Isaac Alves Ferreira, *Impressão tridimensional de baixo custo aplicada à pasta de açúcar*, in *Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica*. 2015, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
23. Gibson, I., D.W. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*. 2010: Springer.
24. Chee Kai Chua and Kah Fai Leong, *3D Printing and Additive Manufacturing, Principles and Applications*, ed. 4. 2015.
25. Wohlers Associates, I., *Wohlers Report 2015*, in *3D Printing and Additive Manufacturing State of Industry*, W. Associates, Editor. 2015.
26. STAMFORD, C. *Gartner Says Worldwide Shipments of 3D Printers to Reach More Than 490,000 in 2016*. 2015 [cited 2016 02 fevereiro]; Available from: <http://www.gartner.com/newsroom/id/3139118>.
27. Basiliere, P. *Will Hasbro and 3D Systems Jump-start the Consumer 3D Printing Market?* 2014 [cited 2016 02 Fevereiro]; Available from: <http://blogs.gartner.com/pete-basiliere/2014/02/14/will-hasbro-and-3d-systems-jump-start-the-consumer-3d-printing-market/>.
28. Simon. *Polymaker launches PolySupport filament, aiming to revolutionize 3D printing support material*. 2015 [cited 2016 02 fevereiro]; Available from: <http://www.3ders.org/articles/20150707-polymaker-launches-polysupport-filament-3d-printing-support-material.html>.
29. *Lithoz Web page*. [cited 2016 10/02]; Available from: <http://www.lithoz.com/en/>.
30. *3D Ceram Web page*. [cited 2016 25/01]; Available from: <http://3dceram.com/>.
31. *3DSystems Web page*. [cited 2016 30/01]; Available from: <http://www.3dsystems.com/>.
32. WASP. *The collaboration between WASP and artist Francesco Pacelli to explore the potentialities of ceramics 3D printing*. 2016 [cited 2016 04 Fevereiro]; Available from: <http://www.wasproject.it/w/en/ceramic-art-and-3d-printing/>.
33. Pacelli, F. 2016 [cited 2016 04 Fevereiro]; Available from: <http://www.francescopacelli.com/#!/about/cjrx>.
34. WASP. *WASP launches the new professional clay extruder*. 2015 [cited 2016 04 Fevereiro]; Available from: <http://www.wasproject.it/w/en/wasp-launches-the-new-professional-clay-extruder/>.



35. WASP, *Ceramic Art and 3D printing*. 2016.
36. *DeltaBots Web page*. [cited 2016 15/02]; Available from: <http://www.deltabots.com/>.
37. Sierzputowski, K. *Music and Sound Vibrations 3D Printed Into Ceramic Vessels*. 2016 [cited 2016 10/02]; Available from: <http://www.thisiscolossal.com/2016/02/music-and-sound-vibrations-3d-printed-into-ceramic-vessels/>.
38. *Markus Kayser Web page*. 2012 [cited 2016 14/01]; Available from: <http://www.markuskayser.com/>.
39. Luís Filipe Abreu de Freitas, *Scaffolds porosos à base de fosfatos de cálcio para regeneração óssea*, in *Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica*. 2015, Universidade de Aveiro.
40. Mitra Asadi-Eydivand, et al., *Effect of technical parameters on porous structure and strength of 3D printed calcium sulfate prototypes*. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2016. **37**: p. 57-67.
41. Pegna, J., *Exploratory investigation of solid freeform construction*. *Automation in Construction*, 1997. **5**(5): p. 427-437.
42. Khoshnevis, B., et al., *Mega-scale fabrication by contour crafting*. *International Journal of Industrial and Systems Engineering*, 2006. **1**(3): p. 301-320.
43. Dini, E. "*D\_Shape*". Available from: <http://www.d-shape.com/>.
44. Sungwoo Lim, et al., *Fabricating construction components using layered manufacturing technology*, in *Global Innovation in Construction Conference*. 2009: Loughborough University, Loughborough, Leicestershire.
45. S. Lim, et al., *Developments in construction-scale additive manufacturing processes*. *Automation in Construction*, 2012. **21**: p. 262-268.
46. ASM International. Handbook Committee, et al., *ASM Handbook: Casting. Volume 15*. 2008.
47. Teixeira, R.M.M., *Estudo numérico do efeito dos principais parâmetros de fundição na formação de rechupes em peças fundidas*. 2013, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão do Instituto Politécnico de Bragança.
48. J.M.G. de Carvalho Ferreira, *Tecnologia da fundição*. 1999: Fundação Calouste Gulbenkian.
49. Association, P.M.C., *The Plaster Mold Casting Handbook*. 1983: Plaster Mold Casting Association.
50. Serope Kalpakjian and Steven Schmid, *Manufacturing Engineering and Technology*, ed. 5th. 2006: Pearson.
51. Degarmo, E.P.B., J T.; Kohser, Ronald A., *MATERIALS AND PROCESS IN MANUFACTURING*, ed. 9th. 2003: Wiley.



## **ANEXO A: GRÁFICO DE CURVAS DE TEMPERATURA/TEMPO PARA GESSO *ALFA***

---



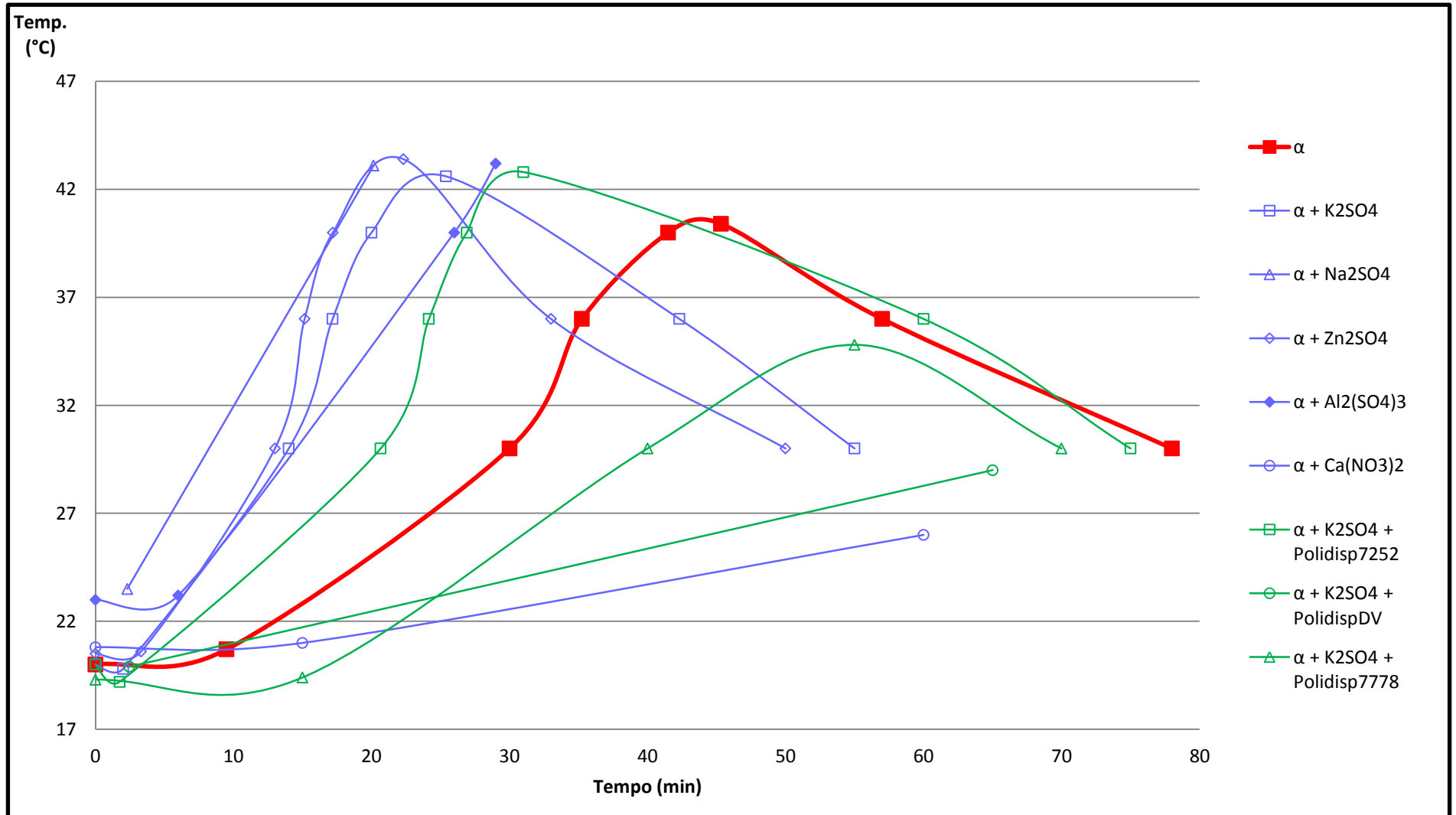


Figura 52 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com gesso  $\alpha$ .



**ANEXO B: GRÁFICO DE CURVAS DE TEMPERATURA/TEMPO PARA GESSO *ALFA* + *BETA***

---





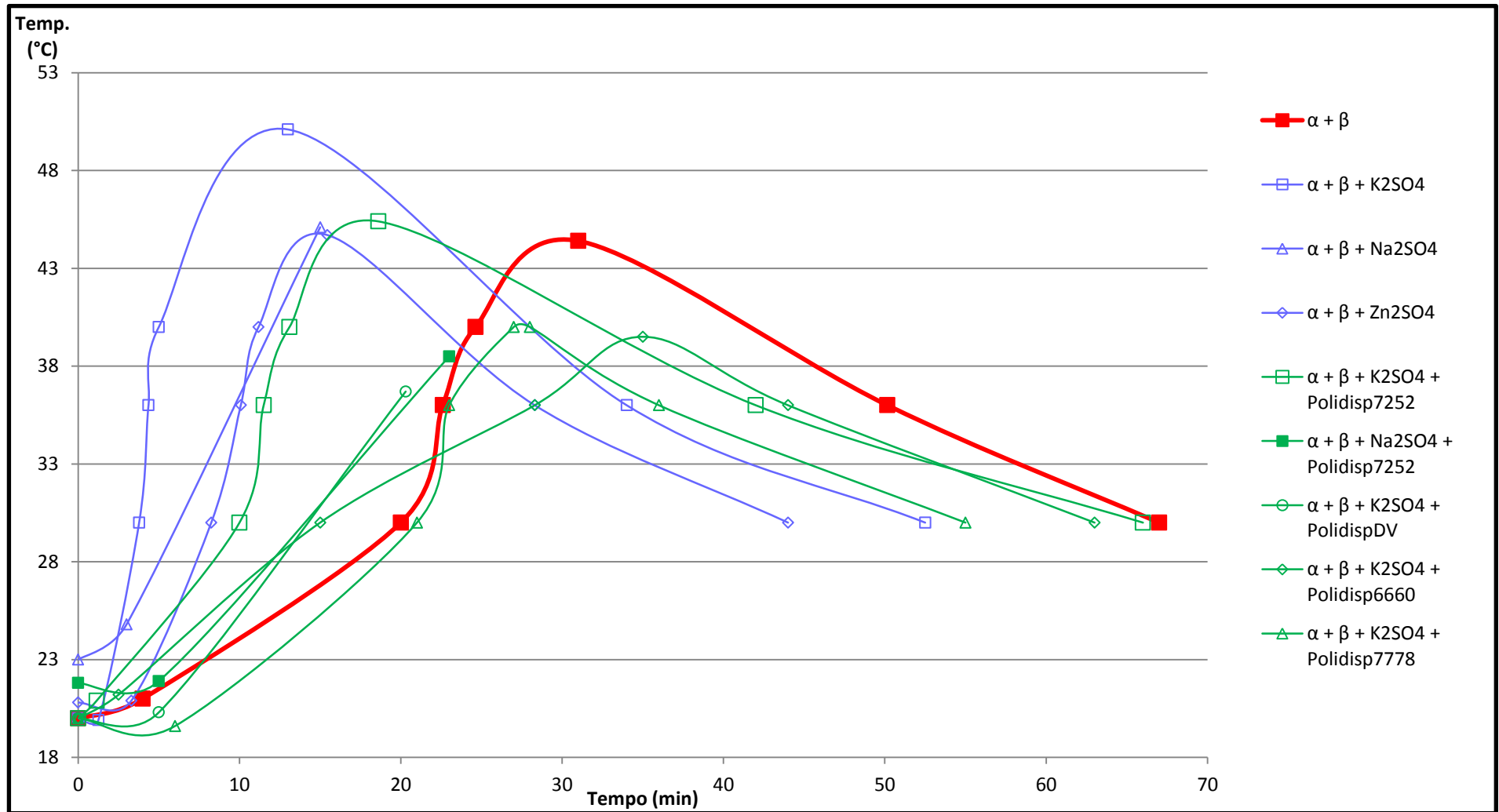


Figura 53 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com 50% de gesso  $\alpha$  e 50% de gesso  $\beta$ .



## **ANEXO C: GRÁFICO DE CURVAS DE TEMPERATURA/TEMPO PARA GESSO *BETA***



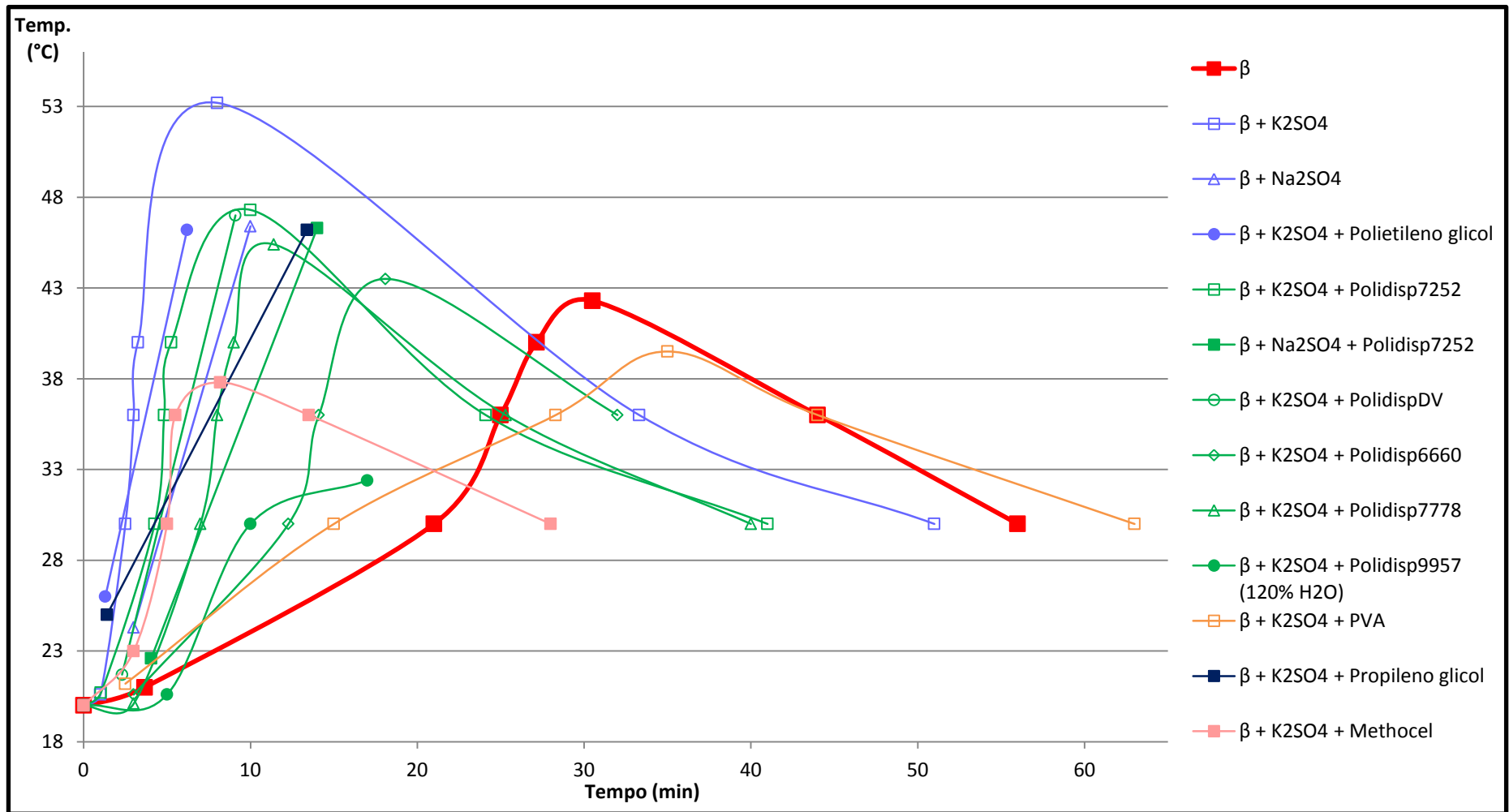


Figura 54 - Gráfico de variação de temperaturas com o tempo para formulações com gesso β.



**ANEXO D: RESULTADO DOS ENSAIOS DE FLEXÃO PARA FORMULAÇÕES COM GESSO**  
***ALFA***

---





Tabela 20 - Resultado dos ensaios de flexão para formulações com gesso  $\alpha$ .

#	Formulação		Comp. (mm)	Larg. (mm)	Alt. (mm)	Peso (g)	Força máx. (N)	Média das Forças máx. registadas (N)	Mr (módulo rotura) (MPa)	Média de Mr (MPa)
1	$\alpha$	A	158,82	40,73	39,71	384,4	3503	3574	8,18	8,44
		B	159,42	40,05	39,5	384,4	3345		8,03	
		C	159,69	40,38	39,75	385,8	3874		9,11	
2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	159,45	40,51	40,73	393,3	3263	3331	7,28	7,38
		B	159,21	40,84	40,92	396,6	3496		7,67	
		C	158,65	40,45	40,88	393,4	3234		7,18	
3	ZnSO <sub>4</sub>	A	159,9	40,35	40,62	395,5	4458	4360	10,04	9,84
		B	159,38	41,11	40,09	397,8	4273		9,70	
		C	159,68	41,19	40,26	395,2	4350		9,77	
4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	159,54	40,56	40,53	397	2367	2135	5,33	4,81
		B	159,35	40,79	40,3	388,5	1756		3,98	
		C	159,5	41,18	40,27	394,5	2282		5,12	
5	CaCl <sub>2</sub>	A	159,25	40,93	38,24	391,2	1992	1955	4,99	4,90
		B	159,63	40,65	38,35	381,2	1979		4,97	
		C	159,31	40,67	38,4	382,9	1895		4,74	
6	CaCO <sub>3</sub>	A	159,48	40,84	40,56	387,6	2617	2923	5,84	6,59
		B	159,72	40,38	40,42	392	2846		6,47	
		C	159,86	40,77	40,41	386,7	3305		7,45	
7	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Polidisp7252 + Antiespumante	A	159,64	41,07	40,4	432,5	4669	4549	10,45	10,13
		B	158,98	40,78	40,75	429,9	4167		9,23	
		C	159,58	40,3	40,87	431,5	4810		10,72	
8	ZnSO <sub>4</sub> + Polidisp7252 + Antiespumante	A	159,58	41,26	40,43	428,6	3659	3403	8,14	7,55
		B	159,58	40,55	40,87	428,8	3291		7,29	
		C	159,07	40,9	40,68	427,2	3259		7,22	
9	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp7252 + Antiespumante	A	160,13	40,54	40,5	432,3	4384	4547	9,89	10,20
		B	159,64	40,81	40,34	431	4234		9,56	
		C	159,85	40,77	40,69	432,5	5023		11,16	
10	ZnSO <sub>4</sub> + Polidisp DV + Antiespumante	A	159,41	41,95	40,51	412,9	2217	2384	4,83	5,29
		B	159,77	41,05	40,27	410,8	1997		4,50	
		C	159,74	40,64	40,76	401,6	2937		6,52	
11	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp DV + Antiespumante	A	158,9	41,07	40,6	423,9	3232	3182	7,16	7,07
		B	159,57	40,48	40,67	424	3012		6,75	
		C	159,4	41,36	40,54	425,4	3302		7,29	
12	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp 6660 + Antiespumante	A	159,54	40,99	40,19	409,1	6027	5963	13,65	13,51
		B	159,23	40,94	40,19	412,5	5860		13,29	
		C	159,18	40,58	40,44	412,7	6003		13,57	
13	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp 7778 + Antiespumante	A	159,62	40,94	40,34	423,3	6875	6371	15,48	14,41
		B	159,6	40,54	40,36	424,3	6268		14,24	
		C	159,2	40,76	40,32	420,5	5970		13,51	
14	Methocel	A	159,5	40,47	40,52	349	3281	3138	7,41	6,90
		B	158,85	41,93	40,6	349,6	3259		7,07	
		C	159,25	41,15	41,05	347,3	2875		6,22	



**ANEXO E: RESULTADO DOS ENSAIOS DE FLEXÃO PARA FORMULAÇÕES COM GESSO**  
***ALFA + BETA***

---



Tabela 21 - Resultado dos ensaios de flexão para formulações com gesso  $\alpha + \beta$ .

#	Formulação		Comp. (mm)	Larg. (mm)	Alt. (mm)	Peso (g)	Força máx. (N)	Média das Forças máx. registadas (N)	Mr (módulo rotura) (MPa)	Média de Mr (MPa)
15	$\alpha + \beta$	A	159,66	40,43	40,7	386	3351	4013	7,51	8,93
		B	159,04	40,96	40,72	389	4026		8,89	
		C	159,26	40,8	40,58	388,4	4661		10,41	
16	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	159,3	40,73	40,32	386,6	3737	3045	8,47	6,90
		B	159,13	40,93	40,13	383,6	2464		5,61	
		C	158,8	40,79	40,4	391	2936		6,61	
17	ZnSO <sub>4</sub>	A	159,19	40,98	40,28	379,9	4080	3649	9,20	8,17
		B	159,96	41,48	40,27	381,3	3606		8,04	
		C	159,9	41,39	40,3	379,6	3260		7,27	
18	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	159,7	40,65	40,29	386,7	2242	2422	5,10	5,44
		B	159,58	41,28	40,02	384,9	2171		4,92	
		C	159,3	41,38	40,54	385,6	2853		6,29	
19	CaCO <sub>3</sub>	A	159,45	40,4	40,29	386	3640	3500	8,33	7,99
		B	159,12	40,69	40,22	384,9	3094		7,05	
		C	159,31	40,76	40,17	384,2	3766		8,59	
20	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Polidisp7252 + Antiespumante	A	158,82	40,49	40,12	411,1	3621	3874	8,33	8,97
		B	159,18	40,78	39,83	410,6	3941		9,14	
		C	159,49	40,48	39,91	411,4	4059		9,44	
21	ZnSO <sub>4</sub> + Polidisp7252 + Antiespumante	A	159,23	40,76	40,61	421,7	3782	3366	8,44	7,56
		B	159,74	40,46	40,8	425	3139		6,99	
		C	159,45	40,26	40,37	424,6	3178		7,26	
22	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp7252 + Antiespumante	A	159,3	41,04	40,43	405,5	4499	4660	10,06	10,25
		B	159,07	40,83	41,17	413,4	4969		10,77	
		C	159,71	40,53	41,03	412,6	4513		9,92	
23	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Polidisp DV + Antiespumante	A	159,5	40,27	40,06	388,3	1828	1647	4,24	3,76
		B	159,94	40,35	40,27	388,6	1659		3,80	
		C	158,94	41,95	40,17	389,5	1455		3,22	
24	ZnSO <sub>4</sub> + Polidisp DV + Antiespumante	A	159,39	41,03	41,16	385,2	3820	3681	8,24	7,92
		B	159,66	41,27	41,2	385,1	3893		8,34	
		C	160,03	40,7	41,3	384,8	3329		7,19	
25	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp DV + Antiespumante	A	159,8	41,08	40,63	400,2	2212	2082	4,89	4,64
		B	159,93	40,56	40,5	400,9	1901		4,29	
		C	159,37	40,95	40,62	403,4	2134		4,74	
26	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Polidisp 6660 + Antiespumante	A	159,95	40,33	40,67	410,2	5560	5698	12,50	12,72
		B	159,34	41,1	40,77	412,5	5764		12,66	
		C	159,7	41,15	40,22	411,5	5769		13,00	
27	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp 6660 + Antiespumante	A	159,52	40,59	40,61	404,2	6118	6114	13,71	13,74
		B	159,05	40,59	40,68	406,3	5860		13,09	
		C	159,23	40,73	40,3	401,2	6365		14,43	

Desenvolvimento de formulações de pastas de gesso para fabrico aditivo

28	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Polidisp 7778 + Antiespumante	A	159,23	40,97	40,11	400,6	6035	5922	13,73	13,53
		B	159,72	40,41	40,3	400,1	5820		13,30	
		C	158,8	40,85	40,02	400,2	5911		13,55	
29	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp 7778 + Antiespumante	A	159,56	40,87	40,72	402,6	4852	5043	10,74	11,25
		B	160,08	40,75	40,64	400,4	6526		14,54	
		C	159,6	40,93	40,3	397,1	3750		8,46	

**ANEXO F: RESULTADO DOS ENSAIOS DE FLEXÃO PARA FORMULAÇÕES COM GESSO**  
***BETA***

---





Tabela 22 - Resultado dos ensaios de flexão para formulações com gesso  $\beta$ .

#	Formulação		Comp. (mm)	Larg. (mm)	Alt. (mm)	Peso (g)	Força máx. (N)	Média das Forças máx. registadas (N)	Mr (módulo rotura) (MPa)	Média de Mr (MPa)
30	$\beta$	A	159,82	40,69	40,21	299,7	2465	2413	5,62	5,53
		B	158,79	40,28	40,2	302,6	2492		5,74	
		C	159,58	40,48	40,18	302,6	2284		5,24	
31	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	159,56	40,37	40,51	306,2	2505	2495	5,67	5,65
		B	159,05	40,97	40,17	305,5	2544		5,77	
		C	159,49	40,9	40,3	305,2	2436		5,50	
32	ZnSO <sub>4</sub>	A	159,55	40,1	40,64	307	1485	2037	3,36	4,57
		B	159,27	41	40,24	307	2340		5,29	
		C	159,34	40,64	40,9	306,1	2288		5,05	
33	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	159,3	40,71	40,18	297,7	1591	1504	3,63	3,39
		B	159,63	40,26	40,61	302	1571		3,55	
		C	159,1	40,72	40,7	298,9	1349		3,00	
34	CaCl <sub>2</sub>	A	159,08	40,67	40,31	308,4	1075	1100	2,44	2,49
		B	159,64	40,37	40,39	304,6	1200		2,73	
		C	159,44	40,98	40,33	315,5	1024		2,31	
35	CaCO <sub>3</sub>	A	159,89	40,81	40,8	306,5	1706	1584	3,77	3,53
		B	159,83	40,71	40,82	312,2	1258		2,78	
		C	160,07	40,35	40,51	305,5	1787		4,05	
36	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Polidisp7252 + Antiespumante	A	159,22	41,03	40,04	328,1	2595	2626	5,92	5,96
		B	159,02	40,89	40,32	327,4	2568		5,80	
		C	159,4	40,41	40,4	330,2	2715		6,17	
37	ZnSO <sub>4</sub> + Polidisp7252 + Antiespumante	A	160,12	40,7	40,6	328,6	2889	3298	6,46	7,36
		B	159,44	40,87	40,74	327,9	3500		7,74	
		C	159,4	40,78	40,46	328,2	3505		7,87	
38	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp7252 + Antiespumante	A	159,47	40,17	40,62	333,7	3998	3710	9,05	8,30
		B	160,05	40,28	41,01	334,1	3554		7,87	
		C	159,84	40,83	40,62	334,4	3579		7,97	
39	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Polidisp DV + Antiespumante	A	159,13	40,86	40,07	302,2	2461	2373	5,63	5,40
		B	159,66	40,52	40,25	303,3	2276		5,20	
		C	159,36	41	40,24	300,9	2382		5,38	
40	ZnSO <sub>4</sub> + Polidisp DV + Antiespumante	A	159,61	41,2	40,22	306	3100	2906	6,98	6,50
		B	160,02	40,57	40,62	309,7	2726		6,11	
		C	159,38	40,94	40,62	307,1	2892		6,42	
41	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp DV + Antiespumante	A	159,47	40,77	40,63	302,2	2909	2931	6,48	6,61
		B	159,5	40,83	40,16	299,5	3144		7,16	
		C	159,8	40,53	40,53	305,2	2740		6,17	
42	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Polidisp 6660 + Antiespumante	A	159,86	40,01	40,36	326,3	2719	2805	6,26	6,39
		B	159,29	39,78	40,8	324,7	2727		6,18	
		C	158,77	40,31	40,53	326,6	2970		6,73	

## Desenvolvimento de formulações de pastas de gesso para fabrico aditivo

43	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp 6660 + Antiespumante	A	159,07	40,59	39,8	322,7	2905	2845	6,78	6,66
		B	159,53	40,87	39,59	324,7	2905		6,80	
		C	159,71	40,28	39,84	324,8	2725		6,39	
44	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Polidisp 7778 + Antiespumante	A	159,85	40,87	40,3	327,2	3356	3627	7,58	8,24
		B	159,48	40,78	40,22	325,1	3881		8,82	
		C	159,65	40,25	40,44	326,1	3644		8,30	
45	CaCO <sub>3</sub> + Polidisp 7778 + Antiespumante	A	159,56	40,62	40,32	321,3	3788	3738	8,60	8,49
		B	159,53	40,8	40,24	322,9	3785		8,59	
		C	159,79	40,62	40,3	322,8	3643		8,28	
46	Methocel	A	159,5	40,82	40,58	287,3	2358	2117	5,26	4,69
		B	159,44	40,6	40,72	288,5	1626		3,62	
		C	159,48	40,86	40,96	289,8	2368		5,18	